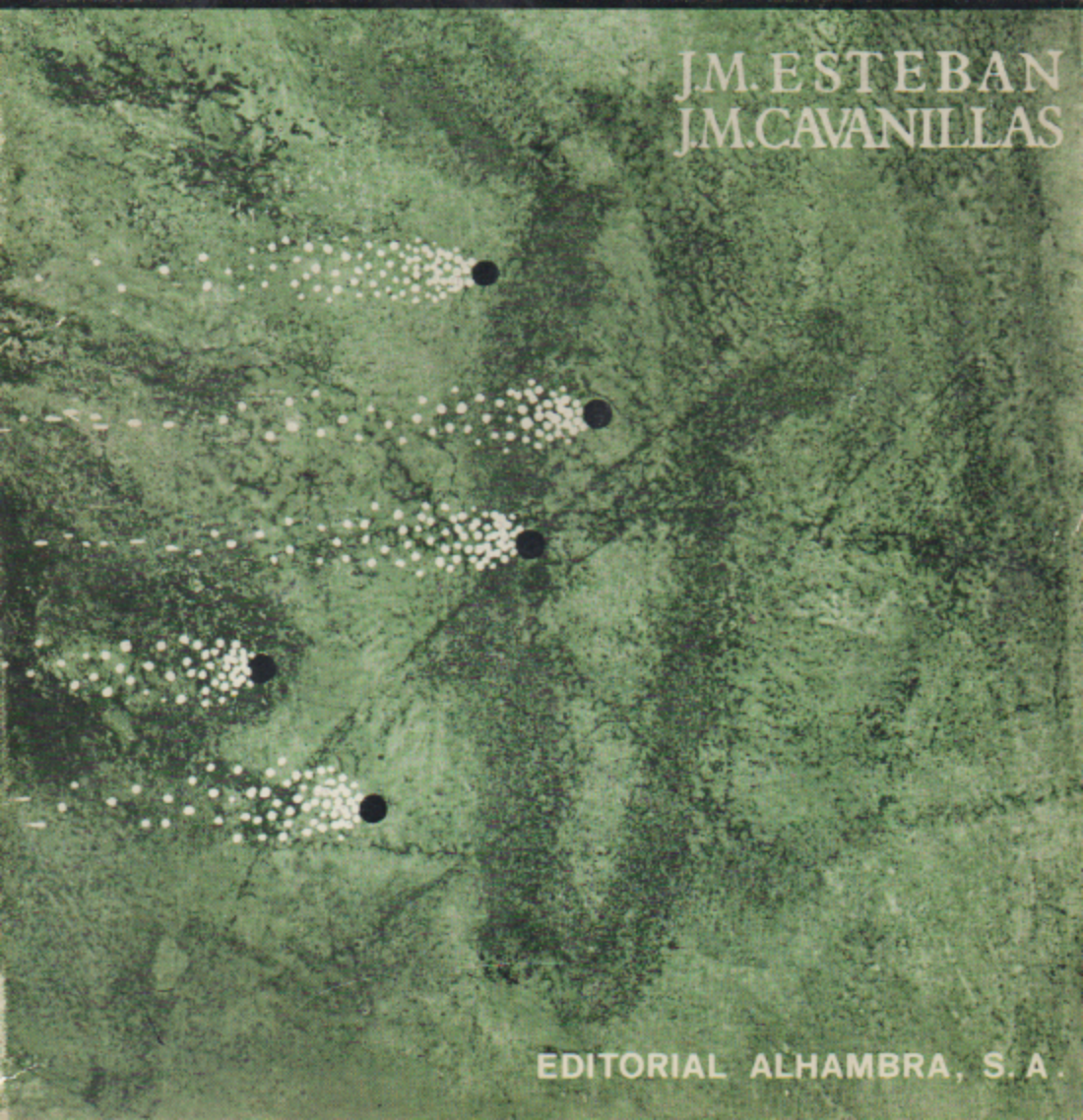
INICIACION A LA QUIMICA SUPERIOR

J.M. ESTEBAN
J.M. CAVANILLAS



EDITORIAL ALHAMBRA, S. A.

INICIACION
A LA
QUIMICA SUPERIOR

INICIACION
A LA
QUIMICA SUPERIOR

por

J. M. ESTEBAN BERMUDEZ

Licenciado en Ciencias Químicas. Profesor Ayudante de Química inorgánica de la Universidad de Madrid. Miembro de la Real Sociedad Española de Física y Química

y

J. M. CAVANILLAS RODRIGUEZ

Licenciado en Ciencias Químicas. Profesor de las Escuelas de Peritos de Montes y Peritos Agrícolas, de la de Artes y Oficios y del C. H. A.

●

Ilustraciones de

L. I. ESTEBAN BERMUDEZ

EDITORIAL ALHAMBRA, S. A.

MADRID - BARCELONA - BUENOS AIRES - MEXICO - RIO DE JANEIRO

Primera edición, 1963
Segunda edición, 1964
Primera reimpresión, 1966
Segunda reimpresión, 1967
Tercera reimpresión, 1968
Cuarta reimpresión, 1969
Quinta reimpresión, 1970
Sexta reimpresión, 1971

EDITORIAL ALHAMBRA, S. A.
R. E. 182
Claudio Coello, 76. Madrid-1

© Es propiedad de los autores
Reservados todos los derechos

Depósito legal: M. 18425 - 1971

Impreso en España - Printed in Spain

Selecciones Gráficas - Avda. Dr. Federico Rubio y Galí, 184 - Madrid (1971)

PROLOGO

a la primera edición

La nueva orientación de los estudios de Química en España nos ha inducido a escribir esta Iniciación a la Química Superior *de forma tal que sea útil a todos los estudiantes. Para cuantos han de estudiar la carrera de Químicas servirá de imprescindible prólogo y fuerte cimiento de sus estudios posteriores. Para aquellos otros cuyas carreras no exijan un profundo estudio de la Química, ha de ser la base necesaria para el conocimiento de esta rama de la Ciencia, indispensable hoy día a todos los técnicos e investigadores.*

Es ya una tendencia universal en la enseñanza descongestionar los programas en el sentido de eliminar en lo posible el esfuerzo memorístico del alumno, orientando el estudio por el razonamiento de todos los fundamentos, que en la Química son las leyes que rigen el comportamiento de las sustancias químicas o, mejor dicho, las leyes impuestas por la observación de los fenómenos que tales sustancias producen.

Desde este punto de vista ha sido escrita la Iniciación a la Química Superior. *Quizá quienes estén acostumbrados a los textos clásicos echen de menos en ella algunos capítulos descriptivos. Sin embargo, no se consideran ya precisos en las modernas tendencias pedagógicas, pues implícitamente pueden ser conocidos por el estudiante que domine de una manera clara la constitución de los elementos, su capacidad para formar enlaces y, como consecuencia lógica, su reactividad y afinidad para reaccionar y combinarse. La inmensa mayoría de las propiedades y aplicaciones, así como el estado natural de los elementos y compuestos, vienen impuestos y determinados por la constitución electrónica; bastará, pues, que el alumno conozca esta constitución para que pueda deducir el comportamiento químico de los componentes de la Naturaleza, deducción que constituye el único objetivo de la Química.*

Esta obra está pensada y escrita para el alumno que comienza el curso Preuniversitario, como primera etapa de sus estudios de Química superior. No obstante, su utilidad se extiende a los cursos Selectivo y de Iniciación, sin más que completarla con algunos apuntes acerca de temas puramente descriptivos.

Hemos sentido especial preocupación por completar el texto con profusión de tablas y figuras, en las que el estudio se amplía con la visión concreta de la idea explicada. Nuestras ideas han sido realizadas plásticamente por un verdadero experto, y creemos que la parte gráfica ha de ser del agrado de profesores y alumnos, por su novedad y claridad. Por todo ello esperamos que este libro sea de utilidad para todos los estudiantes de habla española.

Finalmente hemos de agradecer el favor de la confianza y apoyo prestados por personalidades de la investigación y la enseñanza, y el cuidado y esmero puestos en juego por Editorial Alhambra en la publicación de esta primera edición.

J. M. ESTEBAN.

J. M. CAVANILLAS.

PROLOGO

a la segunda edición

Al acometer la tarea de escribir esta Iniciación a la Química Superior, *era nuestro principal propósito dotar al estudiante de Química de una obra intermedia entre la Química elemental y la superior que abordase las ideas y teorías modernas sin dejar por ello de afianzar los conceptos clásicos.*

Considerando el nivel y la orientación de los estudios de esta disciplina en nuestro país, se trataba de escribir un libro que pudiera ser utilizado con provecho en el curso Preuniversitario y, como afianzamiento de los conocimientos adquiridos, en los cursos Selectivo y de Iniciación.

La acogida dispensada a la primera edición—cuya amplia tirada fue agotada en un tiempo inesperadamente breve—la atribuimos, más que a sus propios méritos, a la falta de otras obras en la línea moderna de orientación que guió nuestro trabajo; como quiera que sea, este éxito nos animó, rehuyendo el fácil recurso de una reimpresión pura y simple, a afrontar la tarea de mejorarla y adaptarla con más precisión a las necesidades de los cursos antes mencionados.

Gracias a nuestra experiencia personal en las tareas pedagógicas del curso 1963-64 nos ha sido posible localizar aquellas cuestiones de especial dificultad, en cuya exposición no lucían toda la amplitud y claridad requeridas, así como aquellas otras que, por resultar en exceso reiterativas, era conveniente acortar. Por otra parte, se ha descargado el libro de algunas materias que han parecido innecesarias, y se han incorporado otras de mayor interés.

Factor fundamental en la renovación de Iniciación a la Química Superior *lo constituye la opinión y consejo de tantos compañeros ilustres que con su certero juicio han contribuido al perfecciona-*

miento de esta obra que nuevamente ofrecemos a profesores y alumnos de habla española.

Queremos expresar en especial nuestro agradecimiento al ilustre profesor Dr. D. Enrique Gutiérrez Ríos, cuyas enseñanzas y consejos han sido piedras fundamentales de esta obra y de todas aquellas que podamos alumbrar en el futuro.

Asimismo hemos de agradecer la lealtad y plena colaboración que hemos encontrado en todo momento y circunstancia de la Dirección de Editorial Alhambra.

J. M. ESTEBAN.

J. M. CAVANILLAS.

INDICE

Primera parte: QUIMICA INORGANICA

Capítulos *Páginas*

I. Introducción: Conceptos fundamentales 1

Estados físicos. Sistemas homogéneos y heterogéneos. Fases, 1.—Especie química. Reacciones, 3.—Elementos y compuestos, 3.—Símbolos y fórmulas, 4.—Mezclas y combinaciones, 6.—Leyes generales de la combinación química: ponderales y volumétricas, 7.—Interpretación de las leyes de la combinación. Concepto de átomo y molécula, 9.—Masas atómicas y moleculares. Atomo gramo; molécula gramo o mol, 11.—Volumen molar. Número de Avogadro, 12.—Concepto de valencia química, 12.—Concepto de equivalente químico. Equivalente gramo, 12.

II. Los tres estados de la materia 14

Propiedades de los gases, 14.—Ecuación de estado: variables y funciones de estado, 15.—Leyes que rigen el comportamiento de los gases perfectos, 15.—Escala de temperaturas absolutas, 18.—Ecuación general de los gases perfectos, 18.—Teoría cinética de los gases, 22.—Difusión gaseosa, 24.—Gases reales, 26.—Ecuación de Van der Waals, 28.—Estado cristalino, 29.—Difracción de rayos X por los cristales, 29.—Fusión, 30.—Sublimación, 30.—Presión de vapor de los cristales, 30.—Propiedades de los líquidos, 32.—Evaporación y ebullición: interpretación cinética. Viscosidad, 33.

III. Propiedades de las disoluciones 36

Disoluciones, clases, 36.—Disoluciones de sólido en líquido. Formas de expresar la concentración, 38.—Disoluciones saturadas: curvas de solubilidad, 41.—Sobresaturación, 41.—Teoría cinética de la disolución; factores que influyen en la velocidad de disolución, 42.—Presión de vapor de las disoluciones; ley de Raoult, 43.—Disoluciones anticongelantes y mezclas frigoríficas, 45.—Osmosis y presión osmótica, 45.—Estado coloidal; propiedades y aplicaciones de los coloides, 48.—Disoluciones líquido-líquido; ley de reparto, 52.—Mezclas azeotrópicas, 53.—Disoluciones

Capítulos *Páginas*

de gases en líquidos; ley de Henry, 54.—Disoluciones entre gases; ley de Dalton, 55.

IV. Constituyentes de los átomos 56

Descargas eléctricas a través de los gases, 56.—Rayos catódicos, 58.—Rayos canales, anódicos o positivos, 59.—Fenómenos radiactivos, 60.—Principales partículas del átomo: electrón, protón y neutrón, 62.—Estructura de los átomos: base experimental de las ideas de Rutherford, 65.

V. El núcleo atómico 68

Número atómico. Ley de Moseley, 68.—Características del núcleo. Isótopos, 70.—Espectrógrafo de masas, 73.—Número másico. Masas física y química, 74.—Defecto de masa. Energía por nucleón, 75.

VI. Estructura electrónica de los átomos 78

Espectros ópticos, 78.—Experiencias de Hertz. Formulación de la teoría de los cuantos de Planck, 80.—Postulados de Böhr y estructura del átomo de hidrógeno, 82.—Corrección del átomo de Böhr, 87.—Efecto Zeeman, 90.—Efecto Zeeman anómalo, 93.—Principio de exclusión de Pauli, 94.—Distribución de los electrones en los niveles de energía, 95.

VII. Clasificación periódica de los elementos químicos 99

Antecedentes históricos, 99.—Sistema periódico moderno, 102.—Relación entre la estructura electrónica de los elementos y su situación en la tabla periódica, 107.—Relación entre estructura electrónica y propiedades; consideraciones generales, 111.—Formación de iones. Potencial de ionización. Afinidad electrónica, 112.—Escala de electronegatividades, 115.—Volumen atómico, 115.

VIII. Tipos de enlace químico 119

Enlace iónico, 120.—Energía reticular, 129.—Los radios iónicos como magnitud fundamental, 133.—Propiedades generales de los compuestos iónicos, 136.—Enlace covalente: consideraciones generales; ideas de Lewis, 139.—La valencia de los elementos en sus combinaciones covalentes: reglas de London, 141.—Fuerzas intermoleculares, 145.

IX. Los metales 148

Estructura de los metales, 148.—Naturaleza del enlace metálico, 149.—Propiedades generales de los metales, 151. Clases de iones metálicos. Grupos principales y características, 153.—Formación de complejos; ideas sobre la teoría de la coordinación de Werner, 153.

Capítulos *Páginas*

X. Estudio general de las reacciones químicas 160

Forma de expresar las reacciones, 160.—Cálculos estequiométricos, 161.—Calor y trabajo de las reacciones químicas. Calor de formación; ley de Hess, 162.—Velocidad de reacción, 165.—Factores que influyen en la velocidad de reacción: efectos de la concentración o presión parcial, 168. Catálisis, 169.—Equilibrio químico; ley de acción de masas, 171.—Influencia de los cambios de temperatura y presión sobre el equilibrio; ley general de Le Chatelier, 173.—Reacciones fotoquímicas; reacciones del cloro con el hidrógeno; reacciones en cadena, 175.—Equilibrio en sistemas heterogéneos; descomposición térmica de óxidos y carbonatos, 177.

XI. Las reacciones químicas en medio acuoso 179

Estudio del agua; características de la molécula, 179.—Interpretación de las propiedades del agua, 181.—Electrólitos, 186.—Electrólisis. Leyes de Faraday, 188.—Aplicaciones industriales de la electrólisis, 190.—Conductividad de las disoluciones de electrólitos, 193.—Teoría de la disociación de Arrhenius: grado de disociación, 195.—Limitaciones de la teoría de Arrhenius. Electrólitos fuertes, 197.

XII. Reacciones de precipitación 199

Factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos, 199.—Producto de solubilidad, 204.—Cambio iónico; aplicaciones, 206.

XIII. Reacciones ácido-base 209

Acidos y bases, 209.—Teoría de Arrhenius, 209.—Generalización de Franklin y Jander, 210.—Concepto de Brönsted, 211.—Fuerza de los ácidos; interpretación según el concepto de Brönsted, 213.—Constante de ionización del agua. Concepto de *p*H, 215.—Indicadores, 217.—Reacciones de neutralización, 218.—Reacciones de hidrólisis: interpretación basada en el concepto de Brönsted, 218.—Aplicaciones analíticas de las reacciones ácido-base: volumetrías ácido-base, 220.

XIV. Reacciones de oxidorreducción 222

Concepto clásico de oxidación y reducción, 222.—Concepto electrónico de oxidación-reducción, 222.—Oxidantes y reductores, 223.—Reacciones de oxidación-reducción, 224. Números de oxidación, 225.—Ejemplo, 226.—Equivalente de oxidación-reducción, 226.—Volumetrías de oxidación-reducción, 226.—Energía elécrica en los procesos químicos; pilas voltaicas. 227.—Teoría de Nernst del potencial elec-

Capítulos *Páginas*

trodo-disolución, 231.—Potenciales normales, 232.—Ajuste de reacciones red-ox; semirreacciones ion-electrón, 235.—Determinación del *p*H por medida de potenciales, 237.—Acumuladores, 239.

XV. Estudio de algunos elementos químicos (I) 240

Estudio del hidrógeno; isótopos, propiedades, 240.—Tipos de hidruros; naturaleza del enlace y propiedades generales, 246.—Hidruros volátiles, 247.—Hidruros salinos, 248. Hidruros intersticiales, 250.—Elementos gaseosos del segundo periodo: nitrógeno, oxígeno y flúor; energía de disociación y su relación con el comportamiento químico, 251. Ozono, 252.—Gases nobles; aplicaciones, 255.

XVI. Estudio de algunos elementos químicos (II) 257

Halógenos: variación de propiedades en el grupo, 257.—Polimorfismo del azufre, 261.—Polimorfismo del fósforo, 266.—Carbono: características estructurales y propiedades del diamante y del grafito, 270.

XVII. Estudio de algunos compuestos químicos 274

Oxidos metálicos. Caracteres estructurales y principales tipos representativos, 274.—Oxidos de los metales alcalinos, 274. Oxidos de los metales alcalinotérreos, 277.—Otros óxidos, 279.—Oxidos mixtos, 280.—Química del silicio, 282. Silicatos, 282.—Vidrio, 288.—Cemento, 290.

XVIII. Estudio de algunas reacciones de interés técnico 293

Combustión del carbón: monóxido y bióxido de carbono, 293—Descomposición del agua por el carbón, 295.—Acido carbónico. Carbonatos. Carbonato y bicarbonato sódicos, 297.—Acido sulfúrico; propiedades ácidas, deshidratantes y oxidantes, 301.—Acido sulfúrico: obtención por el método de contacto, 306.—Síntesis del amoniaco. Método de Haber-Bosch, 308.—Obtención del ácido nítrico, 311.—Propiedades oxidantes del ácido nítrico, 314.—Procesos metalúrgicos, 315.—Reducción de óxidos metálicos: obtención de hierro, 319.—Electrometalurgia: obtención de aluminio, 322.

XIX. Reacciones nucleares y energía atómica 327

Reacciones nucleares espontáneas, 327.—Vida media y periodo, 327.—Cámara de Wilson, 328.—Series radiactivas, 329.—Leyes de los desplazamientos radiactivos, 330.—Estabilidad nuclear y energía del enlace en las partículas nucleares, 331.—Reacciones nucleares provocadas, 334.—Notación de las reacciones radiactivas, 336.—Ajuste y energía de

Capítulos *Páginas*

las reacciones radiactivas, 337.—Reacciones de fisión, 337. Reacciones de fusión, 342.—Aplicaciones de los isótopos radiactivos, 343.

Segunda parte: QUIMICA ORGANICA

XX. Generalidades. Concepto de función 344

Enlaces del carbono, 344.—Moléculas de los compuestos de carbono, 346.—Tipos de fórmulas utilizadas en la Química del carbono, 347.—Concepto de función, 348.—Series homólogas, 348.—Bases de la nomenclatura en Química orgánica, 351.—Clases de cadenas, 351.—Las reacciones en Química orgánica, 354.

XXI. Isomería 356

Isomería de cadena, 356.—Isomería de posición, 358.—Isomería de función, 358.—Estereoisomería, 359.—Tautomería, 363.

XXII. Hidrocarburos 365

Hidrocarburos saturados, 365.—Hidrocarburos no saturados, 369.—Hidrocarburos aromáticos, 372.—Benceno, 373. La hulla y su aprovechamiento, 377.

XXIII. El petróleo 380

Origen del petróleo, 380.—Situación y localización, 380.—Composición, 382.—Aprovechamiento del petróleo, 382.—Gasolinas, 384.—Gasolina de Cracking, 386.—Gasolinas sintéticas, 387.—Otros productos derivados del petróleo, 387.

XXIV. Descripción de las principales funciones orgánicas 389

Halogenuros de alquilo, 389.—Alcoholes y fenoles, 392.—Aminas, 398.—Compuestos carbonílicos, 400.—Aldehídos, 401.—Cetonas, 403.—Quinonas, 403.—Acidos orgánicos, 404. Esteres, 408.—Acidos de función mixta, 409.—Amidas, 410. Nitrilos, 412.

XXV. Productos naturales 414

Hidratos de carbono o glúcidos, 414.—Fotosíntesis, 418.—Fermentación alcohólica, 419.—Contracción muscular, 420. Lípidos, 421.—Jabones, 424.—Prótidos, 425.

XXVI. Compuestos macromoleculares 427

Polímeros, 427.—Plásticos, 428.—Siliconas, 431.

PRIMERA PARTE

QUIMICA INORGANICA

CAPITULO PRIMERO

INTRODUCCION: CONCEPTOS FUNDAMENTALES

La Química tiene sus fundamentos en el afán del hombre por conocer el mundo en el que vive y modificar y aprovechar los procesos que en él se desarrollan en beneficio propio.

No es fácil establecer una definición de *materia,* es decir, de todo aquello que nos rodea, que tiene cuerpo, que ocupa lugar, se modifica y participa en la vida del Universo. Ya ANAXÁGORAS, varios siglos antes de Jesucristo, la definió como asociación de gérmenes infinitamente pequeños. Sin embargo, no es posible dar una definición concreta, si no es basándose en propiedades que son comunes a todos los cuerpos constituidos por esa materia, y que esencialmente se pueden reducir a *inercia, masa* y *peso.*

Por inercia se entiende la resistencia que ofrecen todos los cuerpos a modificar el estado de reposo o movimiento en que se encuentran, a menos que contra ellos actúe una fuerza que venza dicha inercia. De este esfuerzo, necesario para modificar el estado de un cuerpo, se adquiere la idea de masa, como el cociente entre la fuerza realizada y la aceleración producida, $m=\frac{f}{a}$.

Los cuerpos que se encuentran en la Tierra se ven sometidos por la fuerza atractiva que ésta realiza contra ellos, haciéndolos poseedores de una tercera propiedad, que se llama peso, y es la responsable de la dificultad que oponen los cuerpos a ser movidos dentro del campo gravitatorio terrestre.

Estados físicos. Sistemas homogéneos y heterogéneos. Fases.

Si se acepta el hecho de que la materia está constituida por partículas, cuyo tamaño escapa a la vista aun con la ayuda de instrumen-

tos potentes, se llega a la conclusión de que de la unión de ellas resultan los cuerpos, y las propiedades de éstos son suma de las propiedades de aquéllas.

En cada momento y estado, cada partícula poseerá una cierta energía, responsable de sus acciones e interacciones. Ha de haber un estado en el cual las partículas estén por completo desprovistas de energía. En ese punto la materia será un inerte montón de partículas privadas de movimiento y de toda posibilidad de cambio.

A partir de esta situación en que hemos encontrado a la materia, suministrándole cantidades crecientes de energía, esta energía se distribuirá por las partículas, que tenderán a independizarse las unas de las otras. En principio, las partículas adquieren una vibración que manifiesta la energía de que están provistas, pero que no les permite separarse apenas de su posición; el volumen y la forma de los cuerpos se mantiene constante. Se define esta situación como estado *sólido.* Si la cantidad de energía suministrada es cada vez mayor, llegará un momento en que las partículas sean capaces de moverse unas alrededor de otras, incapaces aún de separarse individualmente. Los cuerpos conservan su volumen, pero la forma es susceptible de variar: nos encontramos con el estado *líquido.*

Finalmente, al alcanzar la energía de las partículas un cierto grado, éstas son capaces de escapar del conjunto y moverse en el espacio sin depender de las demás, constituyendo el estado *gaseoso.*

Así, pues, la materia puede adoptar tres estados físicos fundamentales, sólido, líquido y gaseoso, dependiendo en cada caso la adopción de uno u otro del estado energético en que se encuentre.

Si un sistema material presenta en todos sus puntos las mismas propiedades físicas y químicas, diremos que es *homogéneo.* Son sistemas homogéneos el aire y toda mezcla de gases, así como las disoluciones, como ejemplos más sobresalientes.

Un conjunto de sistemas homogéneos distintos forman un sistema *heterogéneo,* siendo *fases* cada uno de los sistemas homogéneos en particular. A la superficie de separación entre dos fases se le llama *interfase.*

Cuando un sistema se mantiene constante indefinidamente, sin sufrir ninguna variación, este sistema es *estable.* Si, por el contrario, tiende a su propia descomposición o transformación, de una manera espontánea, se encuentra en estado *inestable.* Por estado *metaestable* se entiende el de aquellos sistemas que, tendiendo a su transforma-

ción, pueden mantenerse inalterables un cierto tiempo. Este es el caso de los vapores o líquidos subenfriados o sobrecalentados, como sucede en el siguiente caso:

Si se mantiene en estado de absoluto reposo un recipiente de agua pura, y la temperatura disminuye lentamente hasta pasar por debajo de los 0 °C, puede verse cómo el agua se mantiene en estado líquido dentro de un cierto límite. Pero si en estas condiciones se produce un leve movimiento, o la adición de una pequeña partícula material, toda la masa líquida se transforma inmediatamente en sólido, como corresponde al agua a temperaturas inferiores a los 0 °C.

Especie química. Reacciones.

La Química estudia todas las sustancias naturales que el Universo contiene, así como las que el hombre obtiene en el laboratorio de una manera artificial.

La Ciencia tiende a sistematizar el estudio de estas sustancias. Una sustancia inicial puede descomponerse en otras que, a su vez, pueden también descomponerse en otras más sencillas, hasta llegar, finalmente, a sustancias cuya descomposición no es posible lograr por procedimientos químicos y que constituyen un número limitado.

Una *sustancia pura* o *especie química* es un sistema homogéneo que posee, a lo largo de toda su masa, la misma composición e idénticas propiedades para unas condiciones determinadas de presión y temperatura.

El número de sustancias químicas existentes es extraordinario. Al ser sometidas las sustancias químicas a la acción de una energía, se descomponen en otras más sencillas; este tipo de reacciones reciben el nombre general de *análisis*. El proceso inverso, llamado *síntesis*, consiste en la obtención de un compuesto a partir de sustancias más simples.

$$\text{Análisis} \ldots \ldots \ldots \begin{cases} 2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2 \\ 2ClH \longrightarrow Cl_2 + H_2 \end{cases}$$

$$\text{Síntesis} \ldots \ldots \ldots \begin{cases} CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \\ N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \end{cases}$$

Elementos y compuestos.

$$\text{Sustancias químicas} \ldots \ldots \begin{cases} \text{elementos químicos} \\ \text{compuestos químicos} \end{cases}$$

Los *elementos* son sustancias que no se pueden descomponer: Fe, Na, He, etc.

Los *compuestos* están formados por la asociación de dos o más elementos: ClH, KOH, FAg, etc.

Símbolos y fórmulas.

La gran cantidad de elementos conocidos, y la mucho mayor aún de compuestos existentes, imponen la necesidad de sistematizar y simplificar su representación.

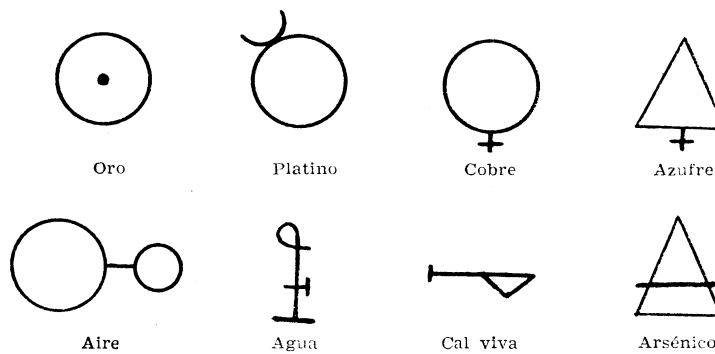


FIG. 1-1. Símbolos primitivos.

Ya en los primeros tiempos de la Química, los alquimistas propusieron el establecimiento de ciertos signos para representar algunos de los elementos y compuestos entonces más comunes (Fig. 1-1).

Más modernamente se estableció el racional sistema de las letras y los números. Se llama *símbolo* a la representación de un elemento, y *fórmula,* a la representación de un compuesto.

Los símbolos consisten en la primera letra del nombre latino del elemento. Para evitar confusiones entre elementos que comiencen por la misma letra, se añade una segunda, característica de la fonética del nombre del elemento.

Las fórmulas son combinaciones de los símbolos de aquellos elementos que entran en la composición del compuesto formulado.

La tabla 1-I recoge los símbolos, números y pesos atómicos de los 103 elementos conocidos hasta la fecha.

TABLA 1 - I

Elementos químicos

ELEMENTOS	Símbolo	Núm. atómico	Peso atómico	ELEMENTOS	Símbolo	Núm. atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	227	Hafmio...	Hf	72	178,6
Aluminio	Al	13	26,97	Helio	He	2	4,003
Americio	Am	95	(241)	Hidrógeno... ...	H	1	1,008
Antimonio	Sb	51	121,76	Hierro	Fe	26	55,85
Argón	A	18	39,944	Holmio...	Ho	67	164,94
Arsénico	As	33	74,91	Indio	In	49	114,82
Astato	At	85	(210)	Iridio	Ir	77	192,2
Azufre	S	16	32,066	Kripton	Kr	36	83,7
Bario	Ba	56	137,36	Lantano	La	57	138,92
Berilio	Be	4	9,013	Lawrentio... ...	Lw	103	(257)
Berkelio	Bk	97	(243)	Litio	Li	3	6,940
Bismuto	Bi	83	209	Lutecio...	Lu	71	174,99
Boro	B	5	10,82	Magnesio	Mg	12	24,32
Bromo	Br	35	79,916	Manganeso	Mn	25	54,93
Cadmio...	Cd	48	112,41	Mendelevio	Mv	101	(250)
Calcio	Ca	20	40,08	Mercurio	Hg	80	200,61
Californio	Cf	98	(244)	Molibdeno... ...	Mo	42	95,95
Carbono	C	6	12,010	Neodimio	Nd	60	144,27
Cerio	Ce	58	140,13	Neón	Ne	10	20,182
Cesio	Cs	55	132,91	Neptunio	Np	93	(237,08)
Cinc	Zn	30	65,38	Niobio	Nb	41	92,91
Circonio	Zr	40	91,22	Níquel	Ni	28	58,69
Cloro	Cl	17	35,457	Nitrógeno	N	7	14,008
Cobalto...	Co	27	58,94	Nobelio...	No	102	(254)
Cobre	Cu	29	63,54	Oro	Au	79	197,2
Cromo	Cr	24	52,01	Osmio	Os	76	190,2
Curio	Cm	96	(242)	Oxígeno	O	8	16,000
Disprosio	Dy	66	162,46	Paladio...	Pd	46	106,7
Einstenio	Es	99	(246)	Plata	Ag	47	107,880
Erbio	Er	68	167,2	Platino...	Pt	78	195,23
Escandio	Sc	21	45,10	Plomo	Pb	82	207,21
Estaño	Sn	50	118,70	Plutonio	Pu	94	239,08
Estroncio	Sr	38	87,63	Polonio...	Po	84	210
Europio...	Eu	63	152	Potasio...	K	19	39,096
Fermio	Fm	100	(248)	Praseodimio ...	Pr	59	140,92
Flúor	F	9	19	Promecio	Pm	61	(147)
Fósforo	P	15	30,98	Protactinio	Pa	91	231
Francio...	Fr	87	(223)	Radio	Ra	88	226,05
Gadolinio	Gd	64	157,26	Radón	Rn	86	222
Galio	Ga	31	69,72	Renio	Re	75	186,31
Germanio	Ge	32	72,60	Rodio	Rh	45	102,91

ELEMENTOS	Símbolo	Núm. atómico	Peso atómico	ELEMENTOS	Símbolo	Núm. atómico	Peso atómico
Rubidio...	Rb	37	85,48	Titanio...	Ti	22	47,90
Rutenio...	Ru	44	101,7	Torio	Th	90	232,12
Samario...	Sm	62	150,43	Tulio	Tm	69	169,4
Selenio	Se	34	78,96	Uranio...	U	92	238,07
Silicio	Si	14	28,06	Vanadio	V	23	50,95
Sodio	Na	11	22,997	Wolframio... ...	W	74	183,92
Talio	Tl	81	204,39	Xenon	Xe	54	131,3
Tántalo...	Ta	73	180,88	Yodo	I	53	126,92
Tecnecio	Tc	43	(98,91)	Yterbio...	Yb	70	173,04
Teluro	Te	52	127,61	Ytrio	Y	39	88,92
Terbio	Tb	65	159,2				

NOTA: Los pesos atómicos de algunos elementos descubiertos recientemente no han sido todavía determinados con absoluta precisión, por lo que se indican entre paréntesis.

Mezclas y combinaciones.

Cuando varias sustancias se reúnen formando un conjunto, pueden presentar dos tipos de asociación, *mezcla* y *combinación,* cuyas notables diferencias se expresan a continuación:

a) En una mezcla, los componentes pueden separarse por medios físicos (magnetismo, levigación, destilación o cristalización fraccionada, etc.). Los componentes de una combinación sólo pueden separarse por medios químicos de análisis.

b) En una mezcla se manifiestan las propiedades de cada uno de los componentes, y no aparece ninguna nueva propiedad. Sin embargo, una combinación tiene propiedades especiales y específicas, que pueden ser o no resultantes de las propiedades iniciales de los componentes.

c) Cualquier cantidad de dos o más sustancias, que no reaccionen entre sí, pueden formar una mezcla, pero los elementos o compuestos que dan lugar a una combinación intervienen en proporciones fijas e invariables.

d) La formación de una mezcla no produce manifestaciones energéticas por causa química, y, sólo en algunos casos, el desprendimiento de energía que pueda darse por razones físicas (como rozamiento o

compresión) es muy pequeño y prácticamente despreciable. Toda reacción de formación de un compuesto químico va acompañada de desprendimiento o absorción de calor; por esta causa, las reacciones reciben el nombre de *exotérmicas* y *endotérmicas,* respectivamente.

Leyes generales de la combinación química: ponderales y volumétricas.

El descubrimiento de la balanza constituyó un hallazgo de importancia capital. Este hecho fundamental hizo que la Química se incorporara definitivamente al campo de la Ciencia, pues dio lugar a las primeras investigaciones y permitió establecer conclusiones sobre una base sólida.

Como consecuencia de estas investigaciones que, merced al descubrimiento de la balanza, pudieron realizarse, surgieron las cinco leyes fundamentales de la combinación química.

Ley de la conservación de la materia o ley de Lavoisier. **La masa de un sistema cerrado permanece invariable, sea cual fuere la transformación que tenga lugar dentro de él,** o bien, **en una reacción, la masa de las sustancias reaccionantes es igual a la masa de los productos obtenidos.**

Si se pesa un recipiente que contiene una mezcla en la proporción adecuada de hidrógeno y oxígeno, al repetir la pesada después de haber provocado la formación de agua, mediante una chispa eléctrica, la masa es exactamente la misma.

Recientemente la Química nuclear ha descubierto una limitación para esta ley en el "defecto de masa" que se origina en la formación y fusión de núcleos. En las reacciones corrientes, también aparece este defecto de masa, pero en proporciones tan pequeñas que queda fuera del error experimental. En la citada reacción de formación del agua, se desprende una notable cantidad de energía. El defecto de masa podría aclarar el origen de esta energía (véase Cap. V).

Ley de las proporciones definidas o ley de Proust. **Cuando dos elementos entran en reacción para formar un determinado compuesto, lo hacen siempre en una relación ponderal constante.**

En la formación de agua, las proporciones de oxígeno e hidrógeno que entran en reacción guardan siempre la relación 8:1.

La combustión del carbón, en presencia de un exceso de aire, origina la formación de anhídrido carbónico. En esta reacción las cantidades de oxígeno y carbono se encuentran en la proporción 8:3.

Ley de las proporciones múltiples o ley de Dalton. **Si dos elementos son susceptibles de unirse, y de su unión pueden resultar varios compuestos, se cumple que, mientras la cantidad en peso de uno permanece constante, las cantidades del otro varían según una relación de números sencillos.**

Sea el caso de los óxidos del azufre:

$$\begin{array}{lll} SO_2 & S=32 & O_2=2\times 16 \\ SO_3 & S=32 & O_2=3\times 16 \end{array}$$

Ley de las proporciones recíprocas o ley de Richter. **Cuando dos elementos distintos se combinan separadamente con un peso fijo de un tercer elemento, los pesos relativos de aquéllos son los mismos con que se combinan entre sí, o bien múltiplos o submúltiplos de éstos.**

Como ejemplo aclaratorio de esta ley, sean el nitrógeno y el aluminio, que se combinan cada uno por separado con el hidrógeno, para dar respectivamente amoniaco e hidruro de aluminio:

$$\begin{array}{lll} NH_3 & N_2=14 & H_2=3 \\ AlH_3 & Al=27 & H_2=3 \end{array}$$

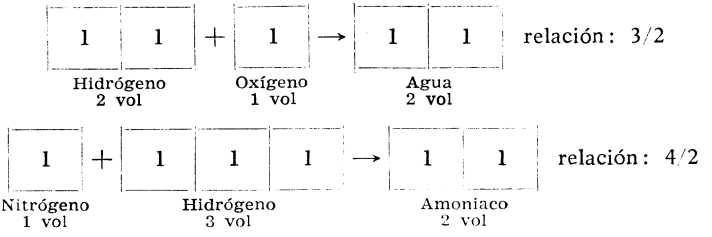
la cantidad de hidrógeno es la misma en ambos compuestos, e igual a 3 g; las de nitrógeno y aluminio, 14 y 27 g, respectivamente. Pues bien, cuando ambos elementos se combinan entre sí para dar nitruro

$$NAl \qquad N_2=14 \qquad Al=27$$

de aluminio las cantidades de ellos que entran en dicho compuesto guardan la relación 14 : 27.

Ley de los volúmenes de combinación o ley de Gay-Lussac. **En una reacción cualquiera, la suma de los volúmenes de los compuestos reaccionantes guarda con la suma de los volúmenes de los compuestos obtenidos una relación de números enteros y sencillos.**

En efecto, estudiemos esta ley en los procesos de obtención del agua y del amoniaco:



Interpretación de las leyes de la combinación. Concepto de átomo y molécula.

Según se ve, las sustancias están regidas por las leyes de la combinación química. Estas leyes son empíricas, es decir, son expresión de los hechos experimentales.

En un principio, de los experimentos surgían las leyes, pero no podían ser explicadas por la teoría.

Toda teoría se apoya en dos bases fundamentales:

a) Explicación de las leyes.

b) Experiencias que confirmen la teoría.

Si el apartado *b)* no se cumple, aparece sólo una hipótesis.

DALTON y WOLLASTON, a la vista de las leyes ponderales elaboraron lo que, en principio, fue la *hipótesis atómico-molecular,* cuyos puntos más importantes son los siguientes:

a) Las sustancias están constituidas por partículas independientes, muy pequeñas e indestructibles, que reciben el nombre de *átomos.*

b) Los átomos pertenecientes a un mismo elemento poseen todos ellos la misma masa y las mismas propiedades.

c) Los átomos pertenecientes a diferentes elementos se distinguen en su masa y en el resto de sus propiedades.

d) Los compuestos se obtienen por la unión de átomos, de tal forma que el átomo es la parte más pequeña que interviene en una combinación.

e) La parte más pequeña de una sustancia que, existiendo libremente, conserva todas las propiedades se llama *molécula.*

Así, pues, la unión de varios átomos origina la molécula. Si to-

dos los átomos de una molécula son iguales, forman la molécula de un elemento; si son diferentes, la de un compuesto.

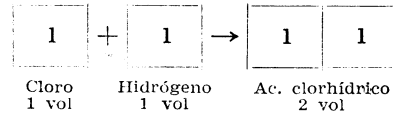
Las suposiciones de esta hipótesis permiten explicar sencillamente las leyes ponderales de la combinación, ya que el peso de una sustancia viene determinado exclusivamente por el número y peso de los átomos de que conste su molécula.

Ley de Lavoisier. Los átomos son indestructibles e indivisibles; por tanto, una reacción da lugar a un desorden primero y a una reorganización de los átomos después, pero éstos permanecen en el mismo número y con la misma masa, no puede haber variación de ésta.

Ley de Proust. Si un número n de átomos cuya masa es a para cada uno, se une con m átomos de masa b para formar un compuesto, evidentemente la masa de éste ha de ser $na+mb$. La relación entre los pesos de los dos elementos será na/mb. Como n y m son fijos y, por otra parte, a y b son invariables, la relación se mantiene constante.

A finales del siglo XIX se comprobó experimentalmente la existencia del átomo y la hipótesis atómico-molecular fue aceptada universalmente como teoría. Esta teoría sigue siendo cierta, pese a los posteriores descubrimientos acerca de la complejidad del átomo, exceptuando el hecho de que los átomos de un mismo elemento sean todos iguales (véase *Isótopos,* Cap. V).

Ley de Avogadro. La teoría de Dalton no podía explicar la ley de los volúmenes de combinación.



Para esta reacción, DALTON hubo de suponer que en los volúmenes iguales de cloro e hidrógeno debería haber el mismo número de átomos. Pero entonces, los "átomos" de clorhídrico deberían ocupar un volumen doble, es decir, aparece una incompatibilidad entre las teorías de Dalton y la ley de Gay-Lussac.

Fue AVOGADRO quien resolvió el problema al establecer que, en los gases, la última partícula con propiedades características es la molécula, y enunciando su ley, que dice: **En volúmenes iguales de todos los gases existe el mismo número de moléculas, para unas condiciones constantes de presión y temperatura.**

Masas atómicas y moleculares. Atomo gramo; molécula gramo o mol.

La masa absoluta de un átomo es un número tan pequeño que prácticamente no tiene significado y es de difícil manejo en los cálculos. Lo que realmente interesa conocer es la masa relativa de los átomos, comparados unos con otros.

Primeramente fue DALTON quien resolvió dar al hidrógeno la masa unidad y construyó una tabla de masas atómicas, en la que al oxígeno le correspondía el valor 15,87. OSTWALD, considerando que el hidrógeno, por su ligereza y difusibilidad, es de más difícil manejo que el oxígeno, mientras que éste presenta la ventaja de combinarse con la mayoría de los elementos, propiedad que le hace más fácilmente contrastable, modificó la tabla, dando al oxígeno el valor 16, con lo que para el hidrógeno resulta el valor 1,0080.

Así, la *masa atómica* de un elemento es el número de veces que su átomo contiene, en peso, a la dieciseisava parte del átomo de oxígeno.

El descubrimiento de isótopos del oxígeno quitó exactitud a la tabla de Ostwald, apareciendo entonces los conceptos de masa física y masa química (véase Cap. V).

Recientemente se ha establecido como unidad de masa atómica la doceava parte del átomo de carbono, de masa 12.

La *masa* de una *molécula* se obtiene sumando las masas de todos los átomos de que está formada.

Siendo las masas atómicas y moleculares números abstractos, sin dimensiones, ante la necesidad de manejarlos y darles las verdaderas dimensiones de una masa, se introdujeron los conceptos de átomo gramo y molécula gramo.

Atomo gramo. Es el número de gramos de un elemento, que indique su masa atómica.

En el carbono ... ... { masa atómica = 12
átomo gramo = 12 g

Molécula gramo o mol. Es el número de gramos de un elemento o compuesto, que indique su masa molecular.

En el oxígeno ... ... { masa molecular = 32
molécula gramo = 32 g

En el agua ... ... { masa molecular = 18
molécula gramo = 18 g

Volumen molar. Número de Avogadro.

Experimentalmente se demuestra que el volumen ocupado por la molécula gramo de cualquier gas, medido a 760 mm de mercurio de presión y 0 °C de temperatura, es de 22,415 litros. Este volumen recibe el nombre de volumen molecular o *volumen molar.*

Si tenemos en cuenta la ley de Avogadro y el volumen molar, puede decirse que, en la molécula gramo de cualquier gas, tiene que existir el mismo número de moléculas, prescindiendo de la naturaleza de la sustancia. Este número de moléculas recibe el nombre de número de Lodschmidt-Avogadro, fue determinado experimentalmente y el valor hallado es:

$$N = 6{,}0022 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

Realmente, las primeras experiencias de Avogadro tuvieron como consecuencia la determinación del número de moléculas contenidas en un centímetro cúbico de gas, medido en las condiciones citadas anteriormente, este número es igual a $2{,}686 \times 10^{19}$ moléculas.

Concepto de valencia química.

La valencia expresa fundamentalmente la capacidad de los átomos para unirse unos con otros, indicando el número de átomos de un elemento que se une a un átomo de otro elemento cuya valencia sea la unidad. El hecho de haber tomado ya al hidrógeno como unidad para elaborar la tabla de masas atómicas, hizo que se le escogiera como monovalente.

El concepto de valencia ha sufrido modernamente grandes perfeccionamientos, en función del conocimiento de la composición del átomo. Sin embargo, este primer concepto sigue siendo cierto aunque incompleto.

Concepto de equivalente químico. Equivalente gramo.

Este concepto tiene su origen en la ley de Richter, o de las proporciones recíprocas. Se define como **el número de partes de un elemento capaz de combinarse (o de desplazar) con una parte de hidrógeno o bien con ocho partes de oxígeno.**

Su valor puede hallarse dividiendo la masa atómica o molecular por la valencia del elemento o compuesto de que se trate *.

Por las mismas razones que hacen surgir los conceptos de átomo gramo y molécula gramo, aparece ahora el de *equivalente gramo,* como el número de gramos que indica el equivalente químico.

---

* Como reglas para hallar la valencia de algunos compuestos, se dan las siguientes:
Valencia de un ácido=número de sus hidrógenos.
Valencia de una base=número de sus hidroxilos
Valencia de una sal=número de hidrógenos del ácido original, multiplicado por la valencia del metal que en ella interviene.

CAPITULO II

LOS TRES ESTADOS DE LA MATERIA

De consideraciones elementales acerca de los tres estados en que puede presentarse la materia, se deduce que un cuerpo no es gaseoso, líquido o sólido intrínsecamente, sino que el estado en que se encuentre depende de las condiciones externas a que esté sometido; de esta forma el aire, típicamente gaseoso, puede licuarse e incluso solidificarse, sin más que alterar convenientemente las condiciones de presión o temperatura; asimismo, el hierro o el cobre pueden transformarse en líquido o gas.

Propiedades de los gases.

En estado gaseoso los cuerpos se caracterizan por la gran distancia a que se encuentran unas moléculas de otras, en relación con su tamaño, siempre muy reducido. Estas moléculas poseen gran energía cinética y se encuentran en continuo movimiento.

El estudio teórico de las propiedades de los gases se apoya en una serie de leyes, aplicables a los gases que se han dado en llamar *ideales*. Estos gases hipotéticos no existen en la realidad y sus moléculas no se interaccionan, no existiendo en ellos las llamadas fuerzas de Van der Waals. El comportamiento de los gases reales es distinto, hay fuerzas atractivas y repulsivas, por lo que las leyes de los gases perfectos no son aplicables a los gases reales. Estas leyes son *leyes límite*, es decir, los gases reales las cumplen *en el límite*, cuando sus propiedades se acercan a las de los ideales.

A continuación se estudian las leyes que rigen el comportamiento de los gases ideales, y posteriormente se consideran las correcciones y las abstracciones necesarias para su aplicación a los gases reales.

Ecuación de estado: variables y funciones de estado.

Las variables que determinan el estado de un gas pueden reducirse a tres: presión, volumen y temperatura. En ocasiones poco frecuentes, intervienen otras variables de menor interés, como los campos eléctricos o magnéticos, estos casos son muy particulares, y para ellos pueden generalizarse todas las leyes que se van a estudiar; pero en un estudio general, como el presente, basta considerar las tres variables indicadas.

Si se cumplen unas condiciones determinadas el volumen de un cuerpo en estado gaseoso es una magnitud variable, relacionada matemáticamente con otras dos, la presión y la temperatura, de tal manera que puede decirse que v es función de t y de p, es decir:

$$v=f(p, t)$$

expresión que recibe el nombre de *ecuación de estado.*

Las condiciones que han de cumplirse para que se observe rigurosamente la ecuación de estado son las siguientes:

a) Que el cuerpo esté constituido por una especie química pura, pues si fuera una mezcla, sería necesario tener en cuenta las concentraciones de cada una de las especies.

b) Que el cuerpo gaseoso considerado conste de una sola fase.

Esta ecuación de estado es la función matemática que relaciona las tres variables, y es distinta en unos y otros casos, pero dependiendo siempre de la estructura del sistema considerado y de las condiciones a que se le someta.

A veces resulta particularmente interesante estudiar la ecuación de estado cuando una de las variables se mantiene constante. Si, por ejemplo, se considera constante la temperatura, la ecuación de estado sólo posee como variable independiente la presión; así ocurre en la expresión matemática de la ley de Boyle y Mariotte. Si, por el contrario, se mantiene constante la presión y variable la temperatura, se obtiene la expresión de la ley de Charles y Gay-Lussac.

Leyes que rigen el comportamiento de los gases perfectos.

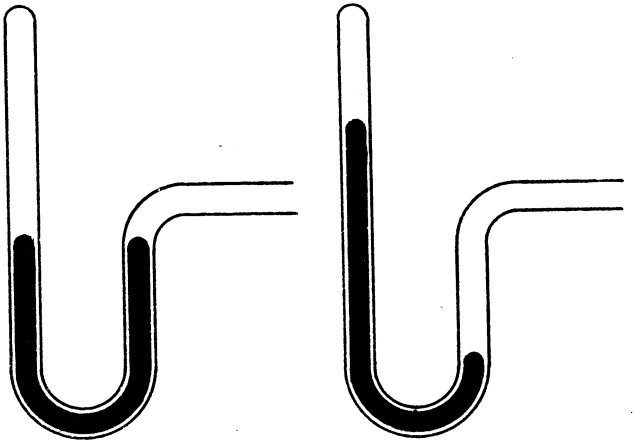
Ley de Boyle-Mariotte. En cualquier gas el producto del volumen que ocupa por la presión a que se encuentra sometido es una cantidad constante, mientras que la temperatura se mantenga invariable.

En la figura 2-1, *a*, se tiene un gas sometido a una presión p_1, que ocupa un volumen v_1. El producto de la presión por el volumen será:

$$p_1 v_1 = K_t$$

Si ahora (Fig. 2-1, *b*) se somete el gas a una presión p_2, doble de la anterior, se observa que el volumen medido v_2, es la mitad de v_1, es decir:

$$p_2 v_2 = K_t$$



a *b*

FIG. 2-1. Experiencia de Boyle y Mariotte.

en ambos casos el producto es una cantidad constante y se puede escribir:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = K_t$$

En general:

$$pv = K$$

para cada temperatura.

En la figura 2-2 se aprecia gráficamente la variación que experimenta cada variable en función de la otra.

Ley de Charles y Gay-Lussac. En los comienzos del siglo XIX los físicos franceses J. A. CHARLES y J. L. GAY-LUSSAC investigaron el comportamiento de los gases, en condiciones distintas a las de Boyle y Mariotte, manteniendo constante la presión y observando la influencia de los cambios de temperatura sobre el volumen de los gases. Al aumentar la temperatura los gases se dilatan. GAY-LUSSAC

determinó la cuantía de esta dilatación y CHARLES demostró que es la misma cualquiera que sea el gas experimentado. Entre ambos llegaron a la expresión matemática que lleva sus nombres:

$$v_t = v_0(1+\alpha t) \qquad [1]$$

v_t=volumen a una temperatura determinada.
v_0=volumen a cero grados centígrados.
α=coeficiente de dilatación de los gases.
t=temperatura final en grados centígrados.

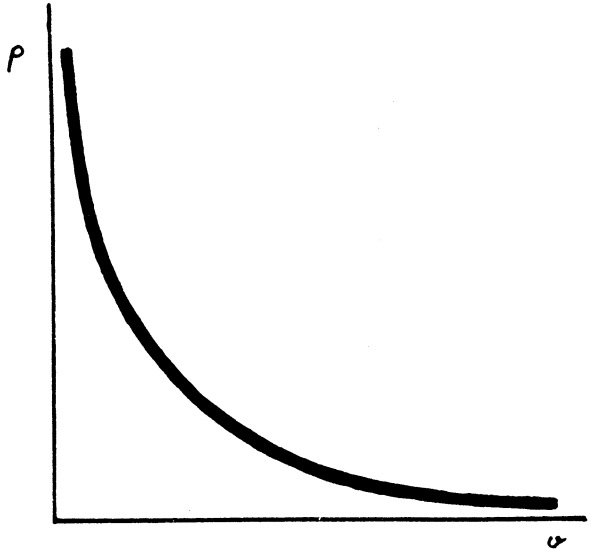


FIG. 2-2. Representación gráfica de la ley de Boyle-Mariotte.

El coeficiente de dilatación de los gases es constante para todos ellos e igual a 1/273:

$$\alpha = \frac{1}{273}$$

Sustituyendo este valor en [1]:

$$v_t = v_0\left(1+\frac{t}{273}\right)$$

Operando con esta expresión se llega a:

$$v_t = v_0\left(\frac{273+t}{273}\right)$$

Más adelante se comprobó que esta ley se cumple en idéntica forma cuando se mantiene el volumen constante y se hace variar la presión en función de la temperatura:

$$p_t = p_0(1+\alpha t) \qquad [2]$$

Este coeficiente llamado de "dilatación de los gases a volumen constante" es también fijo para todos ellos, e igual a 1/273.

Escala de temperaturas absolutas.

Si en la expresión [2] se supone que la presión es nula, lo cual ha de suceder para una temperatura determinada:

$$p_0(1+\alpha t) = 0$$

Como p_0 tiene un valor concreto y distinto de 0:

$$1+\alpha t = 0$$

Sustituyendo el valor de α y despejando t:

$$t = -273^{o}\,C$$

Como no puede concebirse una presión negativa, tampoco puede darse una temperatura inferior a la expresada, es decir, existe un *límite inferior de temperatura.*

Lord KELVIN propuso construir una *escala absoluta de temperaturas* partiendo del mínimo posible, al que llamó *cero absoluto.* Las temperaturas absolutas se miden en grados absolutos o, en honor de su descubridor, grados Kelvin.

Nada más sencillo que hallar las equivalencias entre temperaturas centígradas, que se designan por t, y temperaturas absolutas, representadas por T, teniendo en cuenta que, en cualquier caso:

$$T = t + 273 \qquad [3]$$

La figura 2-3 ilustra convenientemente estas equivalencias.

Ecuación general de los gases perfectos.

Hasta ahora se ha considerado que, bien la presión o bien la temperatura, permanecen constantes. Sin embargo, lo más lógico será

que en el sistema varíen simultáneamente ambos factores, siendo necesario encontrar una ecuación que relacione las tres variables, volumen, presión y temperatura.

Esta expresión puede calcularse matemáticamente teniendo en cuenta las leyes de Boyle-Mariotte y Charles-Gay Lussac.

Sea un gas que ocupe el volumen v_0, a la presión p_0 y temperatu-

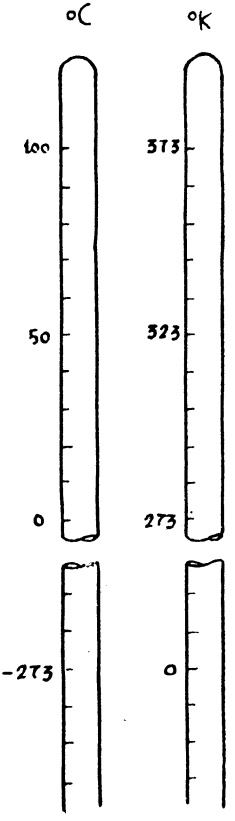


FIG. 2-3. Equivalencias entre las temperaturas centígrada y absoluta.

ra de 0 °C. Si se mantiene constante la presión, p_0, para una temperatura t ocupará el volumen v'. Aplicando la ley de Charles y Gay-Lussac a esta variación se tiene:

$$v' = v_0(1+\alpha t) \qquad [4]$$

Si ahora, manteniendo constante la temperatura t, la presión pasa a p, el nuevo volumen será v, y aplicando la ley de Boyle-Mariotte:

$$pv = p_0 v' \qquad [5]$$

Sustituyendo en [5] el valor de v' obtenido en [4]:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \qquad [6]$$

que es la expresión de la ecuación general de los gases perfectos, en función de la temperatura centígrada.

Sustituyendo en [6] α por su valor:

$$pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

Haciendo operaciones:

$$pv = p_0 v_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right)$$

Pasando la temperatura centígrada a temperatura absoluta según [3]:

$$pv = p_0 v_0 \frac{T}{273}$$

que suele escribirse:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T \qquad [7]$$

expresión de la ecuación general de los gases perfectos en función de la temperatura absoluta.

Condiciones normales. Recordando la ley de Avogadro, mencionada en el capítulo primero, así como la definición de volumen molar, volúmenes iguales de todos los gases tienen el mismo número de moléculas, para unas condiciones constantes de presión y temperatura; por otra parte, el volumen molar es el ocupado por la molécula gramo de cualquier gas, medido a 760 mm de mercurio de presión y 0 °C de temperatura, constante e igual a 22,415 litros.

Estas condiciones citadas, 760 mm de mercurio de presión y 0 °C, que equivalen a 273 °K de temperatura, reciben el nombre de *condiciones normales.*

En la ecuación [7], p_0 y v_0 son la presión normal y el volumen molar del gas considerado; estos valores son constantes, y como 273

(temperatura normal) también lo es, el cociente $\frac{p_0 v_0}{273}$ es una constante que se designa por R y se llama constante de Boltzman; con ella, la expresión [7] se transforma en:

$$pv = RT$$

Estas consideraciones se han realizado teniendo en cuenta la existencia de 1 mol de gas. En el caso en que intervengan n moles, debe escribirse:

$$pv = nRT \qquad [8]$$

Esta expresión se puede enunciar de varias formas. Si se conoce la concentración en moles por litro, c, puesto que:

$$c = \frac{n}{v}$$

n = número de moles.
v = volumen en litros.

$$p = cRT$$

Por otra parte, si se conoce el número de gramos, m, del gas, como:

$$n = \frac{m}{M}$$

m = número de gramos.
M = peso molecular.

$$pv = \frac{m}{M} RT$$

Naturalmente, R, que es una cantidad constante, tiene valores numéricos distintos, con arreglo a las unidades en que vengan expresadas las diversas magnitudes, que en la ecuación de estado intervienen. Así:

$R = 62{,}396$ mm de Hg · litro/mol °K
$R = 0{,}082$ atm · litro/mol °K
$R = 1{,}918$ cal/mol °K

Paso a condiciones normales. Es frecuente la necesidad de hallar el volumen que ocuparía un gas que se encuentra en unas condiciones cualesquiera, si estas condiciones pasaran a ser las condiciones normales, ya que todos los problemas de la Química de los gases están referidos a estas condiciones.

Sea un gas que ocupa un volumen v, a la presión p, cuando está sometido a temperaturas de $T°$ K. Aplicando la ley de los gases perfectos:

$$pv=nRT \qquad [9]$$

Si este mismo gas se encontrara en condiciones normales:

$$p_0v_0=nRT_0 \qquad [10]$$

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones [9] y [10]:

$$\frac{pv}{p_0v_0}=\frac{nRT}{nRT_0}$$

Simplificando n y R, valores iguales en ambos casos, y transponiendo términos:

$$\frac{pv}{T}=\frac{p_0v_0}{T_0} \qquad [11]$$

Expresión final que permite el paso a condiciones normales de cualquier gas, o bien averiguar unas condiciones desconocidas a partir de las normales.

Teoría cinética de los gases.

Un gas perfecto es una sustancia en la que el volumen ocupado por ella es tan grande, en relación con el que ocupan las moléculas, que éste es prácticamente despreciable. Las moléculas se mueven desordenada y caóticamente, sin que se produzcan interacciones de unas sobre otras.

La ecuación de estado puede también deducirse a partir de consideraciones cinéticas, ya que con éstas se justifican las leyes de Boyle-Mariotte y Avogadro.

La presión producida por un gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene debe tener una interpretación cinética. En efecto: las moléculas del gas, en su desordenado y continuo movimiento, chocan contra las paredes. El gran número de moléculas y su enorme velocidad hace que el número de choques en la unidad de tiempo sea tan grande que puede ser considerado como una fuerza continua y constante en cada punto de la superficie del recipiente.

Sea un recipiente de forma cúbica, de 1 cm de arista, en el que N

moléculas de un gas se mueven desordenadamente. Siendo tres las direcciones de referencia de un cubo, estadísticamente, y siempre que N sea un número lo suficientemente grande, en cada dirección se moverán $N/3$ moléculas, y el número de choques de cada cara del cubo $N/3 \times 1/2$, ya que en cada uno de los dos sentidos de las tres direcciones las moléculas tropiezan con una de las seis caras del cubo.

La velocidad de todas las moléculas no es constante, pero, para generalizar el razonamiento, es conveniente utilizar la velocidad media de todas ellas, u. En un tiempo t, chocarán contra cada pared:

$$1/2 \cdot N/3 \cdot u \cdot t \cdot \text{moléculas.}$$

El impulso mecánico que cada choque comunica a la pared viene dado por la variación de la cantidad de movimiento que experimenta la molécula:

$$Ft = m_2u_2 - m_1u_1$$

Si la cantidad de movimiento antes del choque es mu, evidentemente después de él será $-mu$, y, por tanto:

$$Ft = mu - (-mu) = 2mu$$

que es el impulso que comunicó cada molécula. Para hallar el impulso total se multiplica este valor por el número de moléculas que chocan:

$$Ft = 1/2\ N/3\ ut \cdot 2mu$$

Simplificando y reagrupando términos:

$$F = N/3\ mu^2$$

Como la presión es:

$$p = \frac{F}{S}$$

y en el caso estudiado, la superficie es 1 cm^2, $p = F$, y:

$$p = N/3\ mu^2$$

Multiplicando ambos miembros por v, y multiplicando y dividiendo el segundo por 2, con lo cual la expresión no varía:

$$pv = 2/3\ Nv\ 1/2\ mu^2$$

Ahora bien, Nv representa el número de moléculas contenidas en el volumen supuesto, por tanto:

$$pv = 2/3\ n\ 1/2\ mu^2 \qquad [12]$$

En esta expresión, $1/2\ mu^2$ es la energía cinética media de las moléculas, que se mantiene constante para cada temperatura. Por otra parte, $2/3\ n$ es otra cantidad constante, y finalmente resulta:

$$pv = K$$

es decir, la teoría cinética confirma la ley de Boyle-Mariotte.

La energía cinética media es la misma para volúmenes iguales de distintos gases considerados a temperatura constante. Como el primer miembro de [12] es constante, al serlo la energía cinética se infiere que n, número de moléculas, también es una cantidad invariable, quedando demostrada la ley de Avogadro.

Finalmente, comparando las expresiones:

$$pv = RT$$
$$pv = 2/3\ n\ 1/2\ mu^2$$

Resulta:

$$RT = 2/3\ n\ 1/2\ mu^2$$

Como $1/2\ mu^2$ es la energía cinética media, E_c:

$$RT = 2/3\ nE_c$$

De donde se deduce:

$$E_c = \frac{3RT}{2n}$$

Es decir.

$$E_c = KT$$

Cuando $T = 0$, $E = 0$, y como no tiene sentido hablar de energía cinética negativa, queda justificada la existencia del cero absoluto de temperaturas y la escala Kelvin.

Difusión gaseosa.

Por difusión se entiende el reparto de las moléculas de un cuerpo en el seno de las de otro.

Sea un recipiente que contiene dos compartimientos, separados por un tabique (Fig. 2-4, *a*), en cada uno de los cuales están contenidos

volúmenes de gases distintos. Si se hace desaparecer el tabique, las moléculas de ambos gases se *difunden* mutuamente y, al cabo de un cierto tiempo, las moléculas se han repartido uniformemente, de manera que la proporción es constante en cada uno de los puntos del recipiente (Fig. 2-4, *b*).

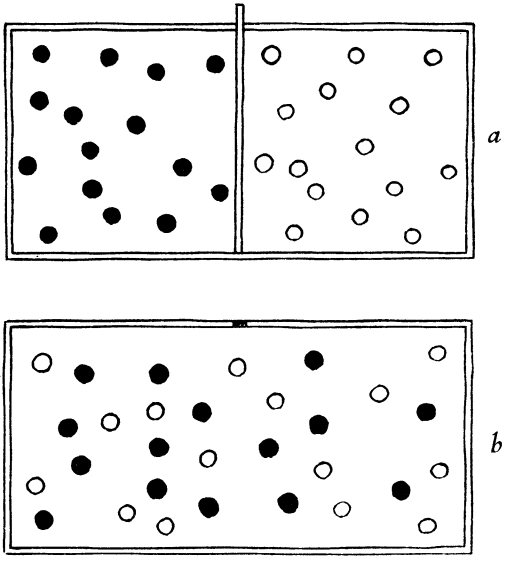


FIG. 2-4. Difusión gaseosa.

La velocidad de difusión depende de la masa de las moléculas, siendo aquélla tanto mayor cuanto menor sea ésta.

La energía cinética de las moléculas es la misma para dos gases que se encuentran a la misma temperatura:

$$1/2\, m_1 u_1^2 = 1/2\, m_2 u_2^2$$

$$m_1 u_1^2 = m_2 u_2^2$$

$$\frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}$$

Es decir, las velocidades de difusión de las moléculas son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas. El gas más difusible es el hidrógeno, pues sus moléculas son las de menor masa de todos los gases conocidos.

Gases reales.

Gases ideales son los que cumplen exactamente las leyes estudiadas a lo largo de este capítulo. Estas leyes no se cumplen en los gases reales, principalmente por dos causas:

a) Las moléculas ejercen entre sí una cierta atracción, aun cuando su magnitud es pequeña (véase *Fuerzas de Van der Waals,* Capítulo VIII).

b) El volumen ocupado por las moléculas, aunque pequeño, no es en absoluto despreciable, al compararlo con el volumen del recipiente, por lo que el espacio en el que se mueven las moléculas es inferior al calculado para los gases perfectos.

Se ha comprobado experimentalmente que los gases reales, de una manera general, se acercan tanto más a las condiciones del gas ideal cuanto más lejos se encuentran de su licuación.

Para licuar un gas hay dos posibilidades: enfriarlo y someterlo a presión. Las moléculas del gas poseen una energía cinética que tiende a separarlas, y unas fuerzas de Van der Waals que las unen, y cuya influencia se hace mayor al disminuir la distancia intermolecular. Al enfriar, la energía cinética disminuye, y las fuerzas de Van der Waals aumentan, hasta llegar a la condensación del gas.

Al aumentar la presión, el volumen disminuye, y las moléculas se ven forzadas a acercarse y su energía cinética a disminuir. Como consecuencia lógica, cuando se comprime un gas se calienta, ya que sus moléculas pierden energía cinética. Al expandirlo se enfría, pues las moléculas han de vencer las fuerzas de Van der Waals y aumentar su energía cinética, a expensas de su propio calor. Estos fenómenos reciben el nombre de *efecto Joule-Thomson.*

La licuefacción de un gas está limitada, sea cual fuere el procedimiento utilizado, enfriamiento o compresión. Se llama *temperatura crítica* a aquella **por encima de la cual un gas no puede ser licuado, por grande que sea la presión a que se le someta; la presión necesaria para licuar un gas a la temperatura crítica**

se llama *presión crítica. Punto crítico* es el que corresponde a la presión y temperaturas críticas.

En la tabla 2-I se dan los valores de las constantes críticas de algunos gases principales.

TABLA 2-I

Constantes críticas de algunos gases

GAS	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)
Helio	−267,9	2,26
Hidrógeno	−239,9	12,8
Nitrógeno	−147,1	33,5
Monóxido de carbono	−139	35
Argón	−122	48
Oxígeno	−118,8	49,7
Metano	− 82,5	45,8
Anhídrido carbónico	31,1	73,0
Etano	32,1	48,8
Oxido nitroso	36,5	71,7
Amoniaco	132,4	111,5
Cloro	144,0	76,1
Anhídrido sulfuroso	157,2	77,7
Agua	374,2	218,4

La presión ejercida por las moléculas de un gas real es inferior a la que produciría el mismo gas si fuera ideal, debido a que las atracciones intermoleculares restan velocidad y disminuyen el efecto de los choques.

Al representar gráficamente el sistema pv/p (Fig. 2-5), el producto pv se mantiene constante y paralelo al eje de abscisas, cuando se trata de un gas ideal. Las rectas correspondientes a los gases reales quedan por debajo de aquélla, por las causas indicadas, ya que la presión disminuye.

Es anormal el comportamiento del gas hidrógeno que actúa como un gas *hiperideal* (Cap. XV).

Ecuación de Van der Waals.

La ecuación de los gases perfectos fue transformada por Van der Waals en otra que lleva su nombre, en la cual se introducen correc-

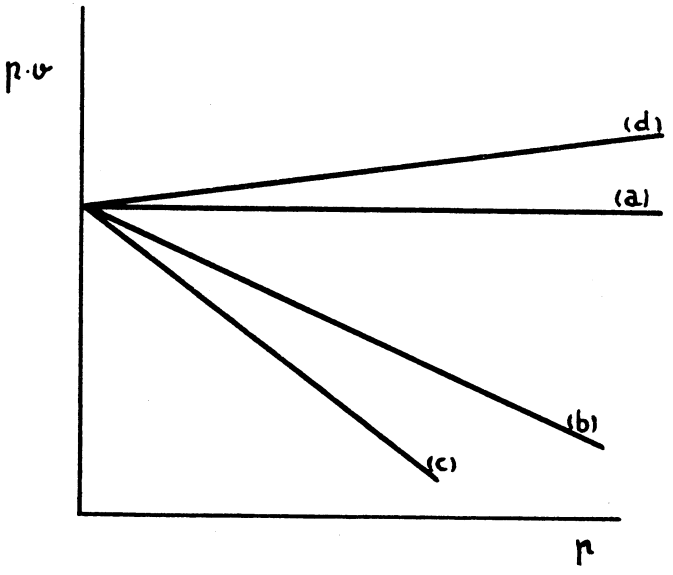


FIG. 2-5*. *a)* Gases perfectos.
b) y *c)* Gases reales.
d) Hidrógeno.

ciones, atendiendo a las dos variaciones fundamentales que caracterizan al gas real. Esta ecuación es:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(v-b)=RT$$

donde V representa el volumen molar y a y b son constantes características de cada gas. De un gas a otro, la variación de a es grande, y pequeña la de b, pues la diferencia del volumen ocupado por las moléculas de diferentes gases es muy pequeña.

* Esta figura no es rigurosamente exacta, pero para fines didácticos es más conveniente describirla así.

La aplicación de esta ecuación explica el comportamiento de los gases reales, pero los resultados obtenidos están afectados por errores bastante apreciables.

Estado cristalino.

Un cristal es un sólido espontáneamente formado por agrupación ordenada de los iones, átomos o moléculas que lo componen. La disposición de las partículas se refleja en una manifestación geométrica exterior, como consecuencia de su colocación en los puntos principales de poliedros regulares.

A causa de esta especial disposición, los cuerpos cristalinos presentan distintas propiedades físicas según las diversas direcciones.

Las sustancias que con más frecuencia presentan esta clase de estructura son las que poseen enlace iónico (véase Cap. VIII).

Los principales tipos de agrupamientos se estudian en la Cristalografía, donde se encuentran clasificados según sus ejes de simetría.

Difracción de rayos X por los cristales.

En un cristal, los átomos se hallan dispuestos en planos. Las distancias interatómicas resultan ser del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X.

Una familia de planos de un cristal se comporta como una red de difracción, razón por la cual los rayos X se difractan al incidir sobre los cristales.

Haciendo llegar un haz de rayos X sobre un cristal y recogiendo fotográficamente las resultantes figuras de interferencia, se observa que los rayos que inciden sobre caras o planos superficiales se reflejan y los que atraviesan las rendijas formadas por planos sucesivos se difractan.

Cuando las líneas de difracción alcanzan la máxima intensidad, se cumple la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

n = número entero.
λ = longitud de onda.
d = distancia entre planos.
θ = ángulo formado por el haz de rayos con el plano del cristal.

A partir de esta ecuación, puede calcularse la distancia entre los planos de un cristal, y con ella la disposición de todos los átomos, llegándose al perfecto conocimiento de las estructuras cristalinas.

Fusión.

Al aumentar la temperatura de un sólido, lo hace también la energía cinética de sus moléculas, cuya vibración se incrementa, llegando un momento en que pueden separarse de su posición, abandonando la rigidez del estado sólido por la movilidad de los líquidos.

El paso de sólido a líquido se denomina fusión, y en las sustancias químicas puras se efectúa siempre a la misma temperatura (para una presión constante). La temperatura de fusión es tan característica que se utiliza para comprobar la pureza de las sustancias.

Mientras dura la fusión de un cuerpo, su temperatura permanece invariable. Ahora bien, la aportación de calor no cesa al transcurrir el fenómeno. Este calor aportado se utiliza exclusivamente en aumentar la energía cinética de las moléculas. Para fundir un cuerpo es, pues, necesario el suministro de una cierta cantidad de calor, llamándose *calor de fusión* al que se necesita para que un gramo de sólido pase a líquido, siendo el *calor molar de fusión* el que se requiere para fundir un mol de sustancia.

Sublimación.

En los cristales de algunas sustancias, como el yodo y la naftalina, tiene lugar un fenómeno análogo, consistente en que el aumento de movilidad de las moléculas alcanza un punto en el que éstas pueden pasar al estado de gas sin pasar por el de líquido.

Este fenómeno se denomina *sublimación,* y la transformación inversa, gas-sólido, *cristalización.*

La transformación del sólido en gas tiene lugar de tal forma que el proceso se desarrolla en ambos sentidos, hasta que se llega a un equilibrio en el que coexisten las dos fases.

Presión de vapor de los cristales.

Si en un recipiente, en el que previamente se ha hecho el vacío (Fig. 2-6), se coloca un cristal de yodo de tamaño apreciable, al

cabo de un cierto tiempo se aprecia una notable disminución en el tamaño del cristal. Las moléculas de yodo que se encuentran en la superficie escapan del cristal y pasan al estado gaseoso, en el que se mueven libremente en todas direcciones. Algunas de las molécu-

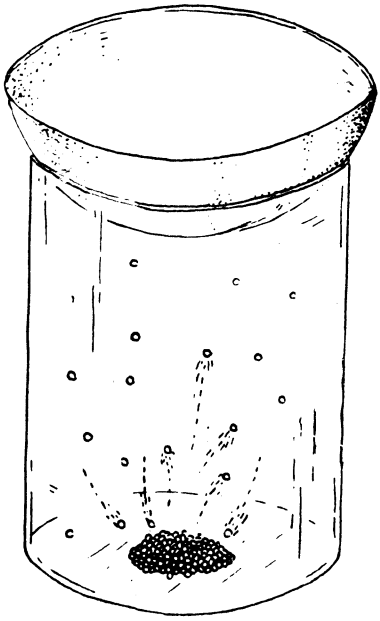


FIG. 2-6. **Presión de vapor de los cristales.**

las que han pasado al estado de vapor pueden, en su movimiento, chocar contra la superficie del cristal, quedando nuevamente incorporadas a éste *(cristalización).*

La velocidad del paso sólido-gas es proporcional a la superficie del cristal, ya que una molécula situada en el interior no tiene libertad para abandonar el estado sólido. Por otra parte, el número de moléculas existentes en el vapor es directamente proporcional a la superficie del recipiente y a la concentración de la fase gaseosa.

Al cabo de un cierto tiempo, relativamente corto, el tamaño del cristal se mantiene constante, lo cual indica que se ha llegado

al equilibrio, es decir, el número de moléculas que escapan del cristal es igual al de las que, procedentes del vapor, chocan contra el sólido y se incorporan al mismo. Puede decirse que el equilibrio se alcanza cuando **la presión del vapor de las moléculas en fase gaseosa es tal que el número de ellas que chocan contra la superficie del cristal, en la unidad de tiempo, es el mismo que el de las que abandonan la superficie y pasan al vapor.** Se llama *presión de vapor* de un cristal a la que corresponde al equilibrio sólido-gas.

Propiedades de los líquidos.

Conocidas ya las características del estado líquido, y dada la mayor movilidad de sus moléculas en comparación con las del sólido,

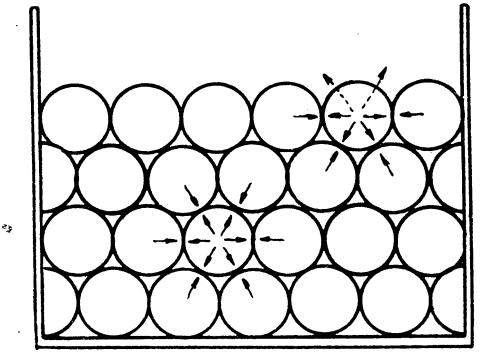


FIG. 2-7. Tensión superficial.

resulta fácil comprender que el líquido se adapte fácilmente a la forma del recipiente, y que, en cambio, por no llegar esa movilidad a la que tienen las que se encuentran en estado gaseoso, su volumen sea constante.

Las moléculas de algunos líquidos se difunden también entre las de otros, de manera análoga a como lo hacen las de los gases, si bien con mucho menor velocidad, porque, al ser menor en aquéllos la distancia intermolecular, lo es su libertad de movimiento.

Las moléculas de los líquidos están siendo atraídas por todas las que le rodean en todas direcciones, con lo que, por composición de fuerzas de cada molécula, da una resultante nula (Fig. 2-7). Pero las

moléculas situadas en la superficie son atraídas por las del interior y por las otras situadas en el mismo plano, y esta atracción, al no ser anulada por otras fuerzas (ya que no tienen moléculas encima de ellas), origina la llamada *tensión superficial,* que hace que la superficie del líquido se comporte como una lámina elástica en tensión; son numerosos los fenómenos físicos que, como la formación de gotas, encuentran su explicación en la tensión superficial.

Evaporación y ebullición; interpretación cinética. Viscosidad.

Se pueden estudiar los cambios de estado correspondientes al estado líquido, teniendo en cuenta que éste es un intermedio entre el sólido y el gaseoso, y así, por ejemplo, si se calientan cristales de

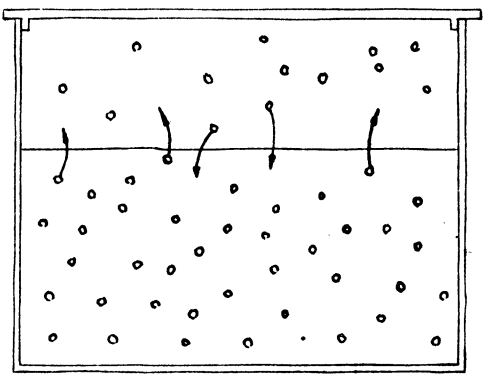


FIG. 2-8. Equilibrio líquido-gas.

un determinado cuerpo a cierta temperatura se forma líquido, estando a esa temperatura en equilibrio los estados sólido y líquido, manteniéndose líquido por encima de ella y sólido por debajo.

La diferencia esencial entre las condiciones internas de un líquido y las de un gas reside fundamentalmente en la mayor movilidad de las moléculas en el estado gaseoso; las moléculas de la superficie tienden a escaparse del líquido y ejercen en su movimiento una cierta presión hacia afuera llamada *presión de vapor* (Fig. 2-8), cuya medida resulta fácil si se dispone de tubos barométricos en la forma indicada en la figura 2-9. En uno de ellos se introducen, mediante una pipeta curva, gotas de un líquido, que, apenas llegan a

la superficie, se evaporan, al propio tiempo que desciende la columna de mercurio.

Cuando ya se ha introducido una cierta cantidad de líquido la evaporación cesa, quedando el líquido en equilibrio con su vapor, que ahora se llama *vapor saturante*. Entonces resulta que, mientras

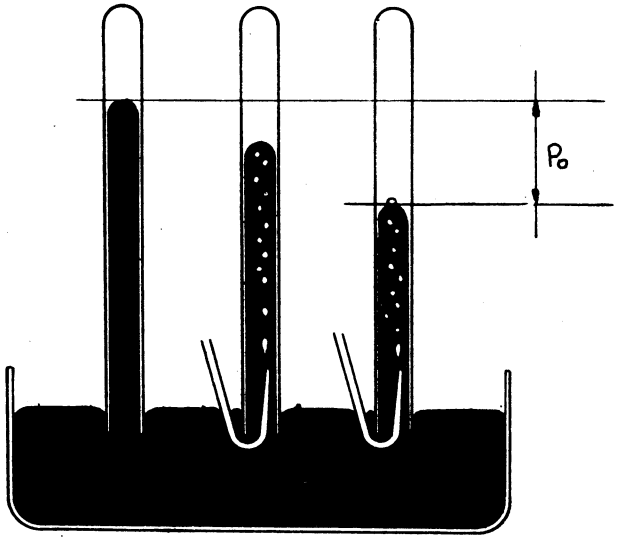


FIG. 2-9. Medida de la presión de vapor.

antes el peso de la columna de aire (o presión atmosférica) se compensaba o equilibraba con el peso de los 760 mm de mercurio, ahora la presión que falta para equilibrar la atmosférica es ejercida por la presión del vapor de líquido, que es p_0.

Experimentalmente se ha demostrado que la presión de vapor aumenta con la temperatura de un modo constante, según un cierto factor constante para cada sustancia, pero distinto de unas a otras (Tabla 2-II).

La teoría cinética justifica plenamente estos hechos experimentales, pues la energía cinética de cada molécula depende de la temperatura y, al ser ésta mayor, aumentará también el movimiento de las moléculas del vapor que, como han de estar en equilibrio con las del líquido, producen un aumento de la presión del vapor del líquido y,

naturalmente, al ser mayor el movimiento de las moléculas en el líquido, éstas escapan en mayor número (Fig. 2-8).

Ahora bien, al aumentar la temperatura aumenta la presión de vapor y, en el momento en que ésta se iguale a la presión ambiente,

TABLA 2-II

Presión del vapor del agua a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Presión (mm de Hg)	Temperatura (°C)	Presión (mm de Hg)	Temperatura (°C)	Presión (mm de Hg)
0	4,579	35	42,175	70	233,7
5	6,543	40	55,324	75	289,1
10	9,209	45	71,88	80	355,1
15	12,788	50	92,51	85	433,6
20	17,535	55	118,04	90	525,76
25	23,756	60	149,38	95	633,90
30	31,824	65	187,54	100	760,00

la totalidad de las moléculas tendrán posibilidad de pasar al estado gaseoso, y así lo hacen, no sólo en la superficie, sino en toda la masa del líquido, constituyendo lo que se llama *ebullición.*

Este cambio de estado se rige por las mismas leyes que los demás. *Punto de ebullición* es la temperatura en que, a la presión normal de una atmósfera, el líquido entra en ebullición. *Calor de vaporización* es la **cantidad de calor necesario para que un gramo de líquido pase a gas.**

Un líquido que circule por una superficie horizontal, a través de un tubo, o simplemente al caer por el aire, tiene una cierta dificultad en su movimiento. Si se disponen dos vasijas exactamente iguales, que contienen agua y aceite, al inclinarlas se observa que el agua se derrama con mayor facilidad que el aceite.

Estos fenómenos están relacionados con el rozamiento que se produce entre las moléculas pertenecientes al líquido. Se llama *viscosidad* a **la dificultad de las moléculas de un líquido para moverse unas sobre otras.**

La viscosidad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura.

Existen los conceptos de viscosidad *absoluta,* de escaso sentido *físico,* y viscosidad *relativa,* en la que se relacionan las viscosidades de los líquidos con la del agua, elegida arbitrariamente como unidad.

CAPITULO III

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES

Disoluciones, clases.

Las disoluciones han constituido objeto de atención desde los primeros conocimientos de la Física y la Química, habiendo adquirido paulatinamente una importancia extraordinaria, por lo que requieren un profundo y detallado estudio.

De una manera elemental pueden definirse las disoluciones como dispersiones de las partículas de un cuerpo *(soluto)* entre las de otro *(disolvente)*. En rigor, hay que considerarlas como mezclas, ya que no cumplen las leyes de la combinación, pero sus propiedades y características son tan peculiares que las diferencian de todos los demás tipos de mezclas.

De un modo aproximado, las disoluciones cumplen la condición de poder variar a discreción las cantidades relativas de sustancias mezcladas. No existe límite mínimo en cuanto a la cantidad de soluto disuelto; sin embargo, la cantidad de soluto alcanza un máximo, que depende de las características del sistema soluto-disolvente. Esta cantidad máxima se denomina *solubilidad* del soluto, con respecto al disolvente.

Se acostumbra medir la solubilidad por la **máxima cantidad de soluto que se puede disolver en 100 g del disolvente** de que se trate.

Una disolución es siempre homogénea, es decir, existe igual cantidad de soluto y disolvente en cualquier parte de la disolución.

Tanto el soluto como el disolvente conservan inalteradas sus propiedades químicas, pero no así las físicas, que varían ostensiblemente, en especial los puntos de congelación y ebullición, la densidad y la presión de vapor.

Las disoluciones pueden definirse como **mezclas homogéneas**

de dos o más cuerpos en forma molecular, es decir, que la magnitud de las partículas del soluto viene a ser análoga en dimensiones a la magnitud de las moléculas o de los iones.

Una primera clasificación de disoluciones se hizo con arreglo al tamaño de las partículas del soluto, si bien las dos primeras que se citan no se consideran hoy verdaderas. Esta clasificación comprendía los tres siguientes grupos:

a) Suspensiones, en las que las partículas dispersas eran de tamaño superior a 10^{-5} cm.

b) Suspensiones coloidales o seudodisoluciones, en las que el tamaño o dimensión de las partículas del soluto están comprendidas entre 10^{-5} y 10^{-7} cm.

c) Y, por último, *verdaderas disoluciones,* con magnitud inferior a 10^{-7} cm.

Son estas últimas las que presentan un mayor interés y de ellas conviene tratar en primer lugar. Una primera y elemental clasificación viene dada en la tabla 3-I.

Las disoluciones más frecuentes y a las que se presta una mayor atención, por su presencia en los fenómenos químicos, son las disoluciones de sólido en líquido.

TABLA 3-I

Clases de disoluciones

DISOLVENTE	SOLUTO	EJEMPLO
Sólido	Gas	Hidrógeno en esponja de platino.
	Líquido	Amalgamas.
	Sólido	Aleaciones.
Líquido	Gas	Amoniaco en agua.
	Líquido	Alcohol en agua.
	Sólido	Cloruro sódico en agua.
Gas	Gas	Aire.
	Líquido	Niebla.
	Sólido	Humo.

Disoluciones de sólido en líquido. Formas de expresar la concentración.

Lo fundamental en una disolución es la proporción existente entre las cantidades de soluto y de disolvente, llamada *concentración.*

En general, cuando la proporción de soluto, respecto a la de disolvente, es pequeña, la disolución es *diluida,* y *concentrada* si la cantidad de soluto es grande. Sin embargo, estos conceptos son relativos. La cantidad de soluto que admite un disolvente es limitada, llegando un momento en que la disolución no admite más sustancia disuelta. Se llama disolución *saturada* a la que contiene la máxima cantidad posible de soluto. Atendiendo a este nuevo concepto, una disolución es diluida si se halla lejos de la saturación, y concentrada, si se encuentra próxima a la saturación.

Pero en todos los casos hay que adoptar una manera de expresar esta concentración, que varía de unos a otros.

Concentración centesimal y en unidades físicas. Es corriente emplear el sistema del tanto por ciento. Una disolución al 20 por 100 es aquella que contiene 20 g de soluto por cada 100 g de disolución. Conviene tener en cuenta que no es lo mismo disolver 20 g en 100 de disolvente, pues en este caso la concentración sería $\frac{20}{120}$, es decir, 16,6 por 100.

La concentración se puede dar en gramos por cien de disolvente, gramos por cien de disolución, gramos por litro de disolvente o gramos por litro de disolución.

Estas son las que se pueden llamar concentraciones en unidades físicas, pues en ellas no se ha tenido en cuenta para nada la composición o fórmula del cuerpo. Pero en Química son mucho más usadas las concentraciones en unidades químicas.

Concentraciones en unidades químicas. Las principales son molaridad, normalidad, molalidad y formalidad.

MOLARIDAD. Se denomina molaridad de una disolución al **número de moles o moléculas gramo de soluto que contiene un litro de disolución.** Así, por ejemplo, si se trata de NaOH, cuyo peso molecular es 40, una disolución que contenga 40 g por litro será una disolución *molar;* si tiene 20, será *semimolar* (1/2 M); si tuviera 80, *doble molar* (2 M); si tiene 4, *decimolar* (0,1 M), etc.

Estas disoluciones se preparan poniendo la cantidad en gramos prevista en una cierta porción de agua, suficiente para disolverla, y una vez conseguido, se añade más agua hasta completar el litro, o la unidad de volumen deseada (Fig. 3-1).

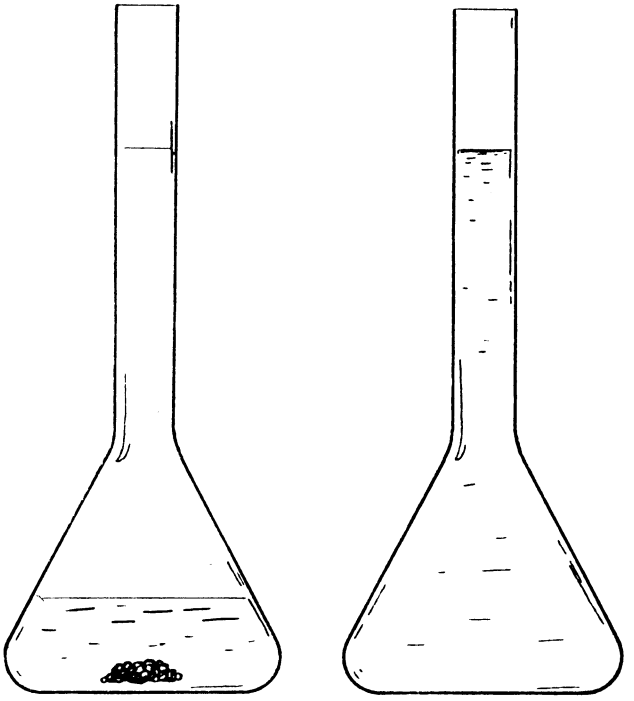


FIG. 3-1. Preparación de disoluciones valoradas.

NORMALIDAD. Es el **número de equivalentes-gramo contenidos en un litro de disolución.**

El equivalente-gramo de una sustancia está relacionado con el mol por su número de valencia:

$$\text{Equivalente-gramo} = \frac{\text{mol}}{\text{valencia}}$$

de donde se deduce que el equivalente-gramo es tantas veces inferior al mol como indique la valencia del compuesto en cuestión.

De estas consideraciones se deduce una útil regla para relacionar la molaridad y la normalidad.

Sea un compuesto trivalente. Un mol de este compuesto contiene tres equivalentes, y al producir con él un litro de disolución, ésta será una disolución molar o una disolución triple normal, según cual sea la unidad considerada. Es decir, para un compuesto trivalente:

$$\text{Normalidad} = \text{Molaridad} \times 3$$

y, en general:

$$N = M \times V$$

En los compuestos monovalentes, la molaridad y la normalidad coinciden.

Volúmenes iguales de disoluciones que tengan igual normalidad reaccionan por completo, es decir, 36 cc de disolución normal de un ácido reaccionan totalmente con 36 cc de disolución normal de una base, o bien con 18 cc de una disolución 2 N de la misma o con 72 de una 1/2 N.

La aplicación práctica de esta regla se realiza por la conocida fórmula, tan útil en los cálculos volumétricos:

$$V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2$$

El volumen V_1 de la disolución de un cuerpo, que reacciona totalmente con otro, multiplicado por su propia normalidad N_1, es igual al producto del volumen V_2 del segundo por su normalidad N_2.

MOLALIDAD Y FORMALIDAD. Se denomina disolución molal la que **por cada kilo de disolvente** contiene un mol del cuerpo soluto. Obsérvese la diferencia entre ésta y la *molar,* ya que si el mol fuera, por ejemplo, 20 g, la *molar* tendría 20 g del cuerpo y el resto de agua hasta completar el volumen de un litro o 1 000 cc, con lo cual la cantidad de agua es inferior al litro; en cambio, la *molal* tendría un litro de agua más 20 g del cuerpo, con lo que se ve claramente que el volumen total sería superior al del litro.

Por último, se llama disolución *formal* la que contiene por litro de disolvente el número de gramos indicado por el peso – fórmula del cuerpo.

Disoluciones saturadas; curvas de solubilidad.

Es preciso tener en cuenta que, como la solubilidad varía con la temperatura, será distinta la concentración de una disolución saturada según la temperatura a que se considere.

Si en un sistema de coordenadas se toman como abscisas las temperaturas en °C, y como ordenadas las respectivas solubilidades, resultarán las llamadas curvas de solubilidad (Fig. 3-2), en las cuales se ve perfectamente la variación de la solubilidad con la temperatura.

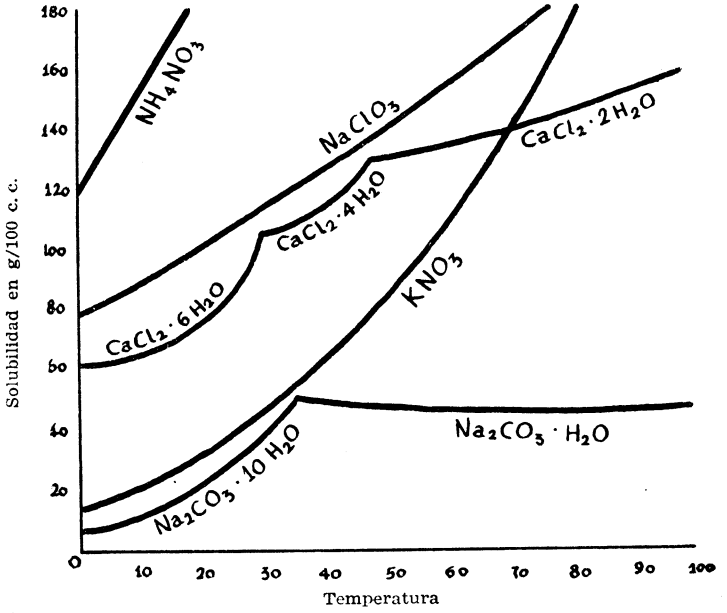


FIG. 3-2. Curvas de solubilidad.

Sobresaturación.

Cuando se llega a saturar una disolución, y por cualquier motivo, disminución de la temperatura, evaporación del disolvente, etc., resulta que la cantidad de soluto existente está por encima de la cantidad máxima admitida en aquellas condiciones, lógicamente debe

depositarse el exceso de soluto en forma sólida, *precipitación,* y así ocurre muchas veces, pero otras, sobre todo cuando la disolución está en reposo absoluto, parece como si el cuerpo disuelto sintiera una cierta "pereza o inercia" y no se deposita, quedando en el estado de *sobresaturación* o *disolución sobresaturada.*

Este es un estado inestable que se rompe fácilmente, bien por agitación del líquido (basta a veces con producir un pequeño roce sobre la pared interior), bien añadiendo una porción sólida del soluto, por ejemplo, un pequeño cristal del mismo. Entonces se deposita bruscamente todo el exceso, generalmente en pequeñísimos cristales.

Teoría cinética de la disolución; factores que influyen en la velocidad de disolución.

Se ha mencionado la relación cuantitativa que existe entre la variación de la solubilidad y la temperatura, y la existente entre dicha variación y el *calor de disolución* **(cantidad de calor desprendido o absorbido al disolver un gramo de sustancia).** Apoyándose en estas relaciones se estudian perfectamente las variaciones de la velocidad de disolución. Hay que tener en cuenta que si el calor de disolución es positivo (esto es, el cuerpo al disolverse desprende calor), la solubilidad disminuirá al aumentar la temperatura, como consecuencia de la ley de Le Chatelier (véase Cap. X), y aumentará en caso contrario.

En efecto, si al disolverse un cuerpo se produce un desprendimiento de calor y al mismo tiempo se aporta calor exteriormente, el equilibrio se desplazará hacia el fenómeno que absorba calor, es decir, la conversión en sólido o la precipitación de la sustancia apenas alcance el límite de saturación, y disminuyen la concentración y la velocidad de disolución. Por el contrario, si la sustancia al disolverse absorbe calor, es evidente que al calentarla se favorecerá la velocidad de disolución y la solubilidad del cuerpo.

Por otra parte, la naturaleza de la sustancia a disolver y la del disolvente influyen de una manera especial, sin que se pueda dar ley alguna que regule esta solubilidad.

Se acostumbra llamar *soluble* a una sustancia que lo es en más de 10 g por litro, e *insoluble,* la que no llega al gramo por litro; *poco solubles* son las comprendidas entre estos dos límites.

Presión de vapor de las disoluciones; ley de Raoult.

Experimentalmente se comprueba que, en todo disolvente que contiene algún cuerpo disuelto, la presión de vapor disminuye, y como la ebullición tiene lugar cuando la presión de vapor del líquido es igual a la presión atmosférica, resultará que, por ejemplo, el agua, cuando tenga algún cuerpo disuelto, al llegar la temperatura a 100 °C no tendrá una presión igual a la atmosférica como la tendría si fuera agua pura, y, por tanto, no hervirá, necesitando una mayor temperatura para que se produzca la ebullición.

RAOULT enunció, a últimos del siglo pasado, su ley: **la disminución de la presión de vapor que en toda disolución se experimenta respecto a la del disolvente** (si el soluto no es volátil) **es directamente proporcional al número de moléculas de soluto por unidad de volumen del disolvente.** Es decir, que si se llama p_a a la presión de vapor de la disolución, p_0 a la del disolvente puro y n_1 y n_2 al número de moléculas por unidad de volumen de soluto y de disolvente, se verificará:

$$p_a = \frac{n_2}{n_1 + n_2} p_0$$

o bien,

$$p_a = p_0 N$$

donde

N = fracción molar del disolvente

La ley de Raoult se explica claramente desde el punto de vista cinético. La presión de vapor depende de la velocidad con que las moléculas de un líquido escapan de la superficie. Ahora bien, si en dicha superficie existen otras moléculas extrañas, las de la sustancia disuelta, y éstas producen atracciones e interacciones sobre las del disolvente, es evidente que la velocidad de salida se ve retardada e interferida por estas acciones, con la consiguiente disminución de la presión de vapor.

El descenso de presión vendrá dado por la diferencia entre la presión de vapor del disolvente y la de la disolución p_a:

$$\Delta p = p_0 - p_a$$

y como la relación $\frac{p_0 - p_a}{p_0}$ es equivalente a la fracción molar del disolvente, se tiene expresada y justificada la ley de Raoult.

Todos estos fenómenos tienen lugar con normal exactitud cuando se emplean como solutos sustancias (principalmente orgánicas) como la glucosa o la urea, por ejemplo, pero no es así en la mayoría de los cuerpos inorgánicos (ácidos, sales y bases), en los cuales la presión de vapor es aún menor de la prevista por esta ley; tal anormalidad es debida a la ionización de esos cuerpos.

Normalmente, y en el agua como disolvente, cada mol de un cuerpo disuelto en un litro produce un aumento de 0,52 °C en el punto de ebullición. En efecto, la fracción molar del agua en una disolución molar es de aproximadamente $\frac{55}{56}$, ya que en 1 000 g de agua hay $\frac{1\,000}{18}=55$ moles. Como la presión de vapor del agua a 100,52° es, en milímetros de mercurio, 773,7:

$$\frac{55}{56}\times 773{,}7=760 \text{ mm de mercurio (1 atm)}$$

se demuestra que 0,52° es el aumento que corresponde a la disolución cuya concentración sea de un mol por litro.

Análogamente se ha experimentado que, en toda disolución, el punto de congelación sufre un descenso que, si variable de unos líquidos a otros, es constante para cada uno, aun cuando varía en forma proporcional a la concentración. El factor de proporcionalidad o *constante molal crioscópica* **descenso que sufre una disolución que tenga un mol por kilo de disolvente**, vale para el agua 1,86 °C, es decir, que una disolución en agua que contenga un mol de cualquier sustancia por litro se congelará a $-1{,}86$ °C, en todo caso el descenso será:

$$d=\Delta_c N$$

Δ_c = constante molal.
N = concentración molal.

Esta regla sólo es válida para disoluciones no concentradas y, como la correspondiente al punto de ebullición, sufre alteraciones si el soluto es una sustancia ionizable.

Hay que tener en cuenta que, por ejemplo, en una disolución acuosa el líquido no está en equilibrio con el agua sólida, debido a que es mayor la presión de vapor del hielo que la de la disolución. En cambio, por debajo de 0 °C la presión de vapor del hielo dismi-

nuye mucho más aprisa que la de la disolución, y es a $-1{,}86$ °C cuando, por llegar a igualarse, viene la congelación.

Disoluciones anticongeluntes y mezclas frigoríficas.

Es de sobra conocido que en el invierno se añaden a los líquidos refrigerantes de los motores de los coches cuerpos que eviten la congelación del agua del sistema de refrigeración. Serían ideales las soluciones salinas, de sales muy solubles, pero éstas, en general, producen corrosiones en el metal y por eso no se usan; en cambio, las de alcohol, glicerina o etanodiol (incluso adecuadas mezclas de estos cuerpos) son excelentes, y según la proporción con la cantidad de agua del sistema, queda un líquido mezcla que resiste sin congelarse hasta ciertos límites.

Una mezcla frigorífica muy utilizada es la formada por hielo en mezcla con sustancias salinas muy solubles, como el cloruro sódico. La sal se disuelve en las primeras porciones de agua que aparecen al iniciarse la fusión del hielo en forma de disolución saturada. El hielo tiene mayor presión de vapor que la disolución salina, y para igualar ambas presiones el hielo se funde, pero como en la fusión se gasta calor, la temperatura desciende. Por otra parte, al aumentar la fusión se disuelve más sal, para mantener saturada la disolución, y el proceso se extiende hasta alcanzar el equilibrio. Con mezclas de hielo y sal se obtiene una temperatura de equilibrio de -21 °C.

Conviene notar que esta mezcla provoca un aumento de fusión del hielo, lo que explica el uso de la sal para favorecer el deshielo de la nieve.

Osmosis y presión osmótica.

Si se tiene en cuenta que en una disolución las moléculas del soluto se pueden mover en el seno del disolvente con toda libertad, puesto que las distancias intermoleculares son grandes, en comparación con el tamaño de las moléculas del soluto, especialmente en las disoluciones diluidas, se comprende que exista una extraordinaria semejanza entre lo que ocurre en el estado gaseoso con sus moléculas en continuo movimiento y en las disoluciones.

Efectivamente es así, y como consecuencia de este movimiento de las moléculas, los choques de ellas con las paredes del recipiente

determinan la existencia de una presión llamada *presión osmótica* que, si en la práctica es inapreciable porque la presión hidrostática la enmascara, se aprecia perfectamente sustituyendo la pared del fondo del recipiente por una membrana de las llamadas semipermeables (Fig. 3-3), que son aquellas que se dejan atravesar por las moléculas

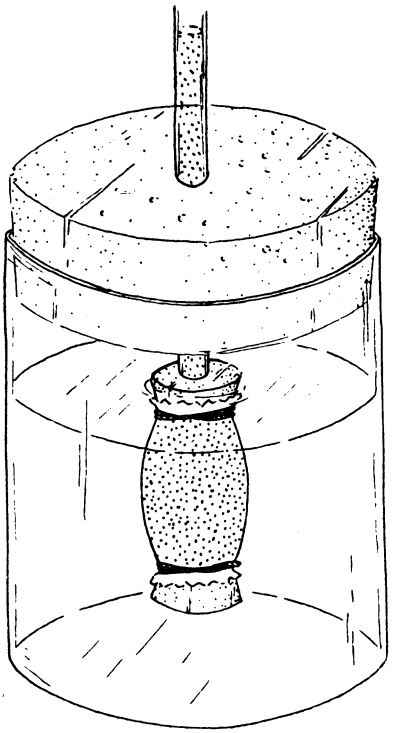


FIG. 3-3. Presión osmótica.

del disolvente, pero no por las del soluto. Con este procedimiento se ve que el líquido pasa, debido a la presión osmótica.

En la figura se puede observar que, si en el interior del tubo central hay una disolución rodeada de agua pura, ésta entra, a través de la membrana del fondo, en el interior del tubo, y así, al cabo de un cierto tiempo, el líquido del interior está bastante más alto que el del exterior. Por el peso de la columna de agua que excede del nivel exterior se puede calcular el valor de la presión os-

mótica, y así comprobar que equivale aproximadamente a la presión que el cuerpo disuelto ejercería, supuesto gaseoso, a la temperatura en que tenga lugar la experiencia, si ocupara un volumen igual al del disolvente, es decir, que siendo v este volumen, π la presión osmótica y n el número de moles disueltos:

$$\pi v = nRT$$

despejando π:

$$\pi = \frac{n}{v} RT$$

y si al cociente n/v, o concentración molar, se le llama c, resultará

$$\pi = cRT$$

Hipótesis de Van't Hoff. La experiencia ha demostrado la veracidad de la anterior fórmula, y por ello se sabe que un mol de cuerpo disuelto en 22,4 litros presenta la presión de una atmósfera a 0 °C. Si un mol de gas ocupa 22,4 litros de 0°, al reducir su volumen 22,4 veces, a temperatura constante, por la ley de Boyle, su presión se hará 22,4 veces mayor; análogamente la presión osmótica de una disolución que contenga un mol de cuerpo por litro será de 22,4 atmósferas.

Esto da lugar a un método para calcular pesos moleculares, ya que si se sabe que la presión de 22,4 atmósferas corresponde a un mol por litro, midiendo la presión osmótica de una disolución se puede, por un sencillo cálculo de proporcionalidad, hallar el peso molecular.

Así, si se toma una disolución, y se halla que su presión osmótica es, por ejemplo, de 5,6 atmósferas, se deduce que esa disolución tiene 1/4 de mol por litro, y sabiendo que, por ejemplo, su concentración, en gramos/litro es de 45, resulta que al ser su presión 1/4 de lo normal, 45 g es 1/4 de su peso molecular, con lo cual dicho peso molecular se halla multiplicando 45 por 4, que dará 180.

Otro tanto se puede hacer con la disminución del punto de ebullición y del punto de congelación. Si una disolución se congela a $-0,62$ ($1,86/3 = 0,62$) es señal de que tiene como concentración 1/3 de mol, y si, conocida ésta, resultara ser, por ejemplo, 60 g/l, no cabe duda que el mol será 180, producto de 60 por 3.

Estado coloidal; propiedades y aplicaciones de los coloides.

Anteriormente se han mencionado las disoluciones coloidales; más propiamente se debe hablar del estado coloidal, nombre que conviene mejor porque expresa con más exactitud cuanto se refiere a los coloides. En 1862, T. GRAHAM establecía una separación entre solutos que clasificó en dos grupos, *cristaloides* y *coloides*. Se diferenciaban en que los primeros, como, por ejemplo, la sal común, se podían cristalizar, y los segundos (como la albúmina del huevo) no podían hacerlo. Estos, por su semejanza con la cola, fueron llamados coloides.

Hoy, manteniendo la clasificación y los nombres, no se establece la distinción por la propiedad de cristalizar o no, sino por el tamaño de sus partículas. Las partículas dispersas en este caso tienen un diámetro superior a la milésima de micra, sin llegar a sobrepasar la décima de micra. En rigor este tamaño se refiere no sólo a las dispersiones en el agua, *hidrosoles,* sino a cualesquiera otras, no importando que el medio dispersante sea gas, líquido o sólido.

Un coloide puede *flocular,* es decir, precipitar en una masa compacta, a partir de la disolución coloidal, en la que las partículas están dispersas. Un coloide que se halla en fase dispersa recibe el nombre de *sol,* y cuando flocula y se aglomera se denomina *gel.*

La floculación o gelificación de un coloide puede realizarse de varias formas, de entre las que destacan la adición de electrólitos y el aumento de la temperatura.

Atendiendo a la facilidad de floculación, los coloides se dividen en dos grandes grupos. Los *suspensoides* o *coloides irreversibles* son aquellos que floculan con mucha facilidad, por la simple ebullición con una pequeña cantidad de electrólito. Se caracterizan, además, porque, una vez formado el gel no pueden regenerar el sol, y de ahí su nombre de irreversibles.

Los *emulsoides* o *coloides reversibles* son muy difícilmente gelificables, pero una vez formado el gel puede pasar a sol con facilidad, sin más que añadir nuevas cantidades de disolvente.

La diferencia entre ambas clases de coloides se explica por la pequeña afinidad de los primeros por el medio dispersante, y la muy grande que poseen los segundos.

Hay dos procedimientos generales de obtención de coloides. Uno es partiendo de partículas mayores, a las que por procedimientos

adecuados (por ejemplo, por pulverización eléctrica) se divide convenientemente. Otro, partiendo de partículas menores que las del coloide, por aglomeración.

Dos características muy importantes de los coloides son el tamaño de sus micelas, por una parte, y la carga eléctrica de las mismas, que es variable de unos coloides a otros, pero constante para todas las micelas de un mismo coloide (Fig. 3-4).

Sin embargo, la carga eléctrica del coloide no le define por completo, ya que puede variarse, al cambiar las condiciones ambiente.

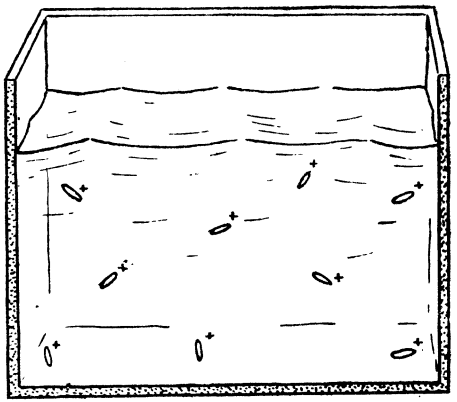


FIG. 3-4. Carga eléctrica de los coloides.

Esta característica distingue a los coloides de otras disoluciones, en las que el signo eléctrico de las partículas disueltas es invariable.

La coagulación, agrupación de las micelas en partículas mayores, puede tener lugar por una serie de causas. La estabilidad o tendencia a no coagularse es una cuestión importante en el estudio de los coloides. Hay una serie de acciones que impulsan a la coagulación: la acción de la gravedad, que ayuda a las moléculas a sedimentarse, la tensión superficial, que tiende a unirlas, etc. Frente a ellas actúan otras que tienden a dar estabilidad; de entre éstas, sin duda la más importante es la carga eléctrica de las micelas, que, al tener igual signo, produce una repulsión entre ellas, evitando así la unión de unas con otras. También tiene mucha importancia la solvatación de las micelas, fenómeno que, aunque no ocurra en todos los coloides, tiene mucha importancia, pues como en dicha solvatación se li-

bera energía, las micelas solvatadas son más estables. También la viscosidad del medio se opone a la sedimentación, dándole estabilidad, pero este factor tiene mucha menos importancia. Las disoluciones coloidales, a semejanza de las verdaderas, tienen una cierta presión osmótica y, como en ellas, se cumple:

$$\pi = cRT = \frac{m}{vM} RT$$

y como la masa de la micela, M, es grande, c resulta siempre pequeña, por lo que se puede decir que estas disoluciones coloidales, a efectos de la presión osmótica, se comportan como disoluciones diluidas.

Son también en extremo interesantes las propiedades ópticas.

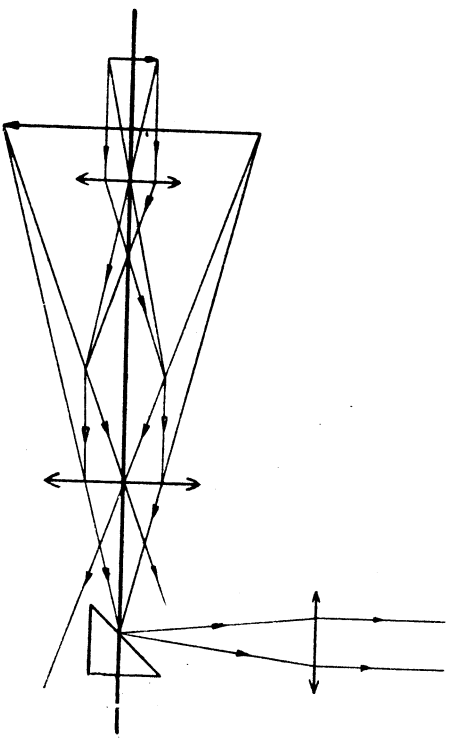


FIG. 3-5. Fundamento óptico del ultramicroscopio.

Dada la dimensión tan pequeña que tienen las micelas, no serán visibles con el microscopio ordinario, pero sí con el ultramicroscopio (Fig. 3-5), que es un microscopio ordinario con iluminación lateral. Si la disolución fuera verdadera nada se vería, y cuando así sucede se denomina *medio ópticamente vacío,* ya que la difracción de la luz es tan débil que resulta inapreciable. Pero si se trata de una disolución coloidal, al refractarse la luz por las micelas, en todas

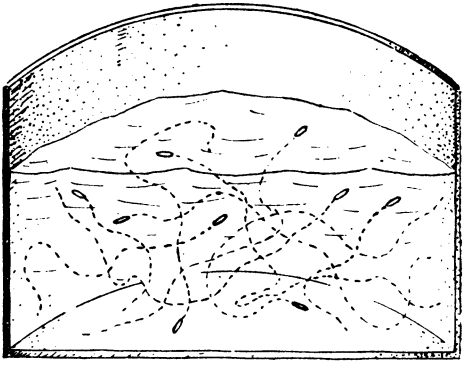


FIG. 3-6. Movimiento browniano.

direcciones, cada micela se convierte en una especie de foco emisor de luz, apareciendo como un punto brillante, siendo tanto mayor esta emisión de luz cuanto mayor sea el tamaño de la micela afectada.

Claro está que, con este método, no se puede ver de un modo exacto y preciso la forma de cada micela, pero sí de un modo aproximado. Sobre todo se puede apreciar perfectamente el *movimiento browniano,* movimiento irregular, rápido y como en desordenados zigzag (Fig. 3-6), que obedece al choque de las moléculas del disolvente con las micelas y que es debido a las fluctuaciones de densidad del medio dispersante.

Modernamente, en el estudio de los coloides se está usando con gran eficacia el microscopio electrónico.

Es importante conocer la causa de la carga de los coloides. Si el coloide es un electrólito no hay duda que su disociación como tal es justificación suficiente, llamándosele en este caso *electrólito coloidal.*

Otras veces dicha carga es debida al roce de las micelas con las moléculas del medio dispersante; como éste tiene mayor constante dieléctrica adquiere carga positiva, mientras que la micela queda cargada negativamente. En efecto, por ser el agua cuerpo de alta constante dieléctrica, los hidrosoles tienen casi todos carga negativa.

En el medio dispersante de un coloide, frecuentemente existen iones que pueden ser absorbidos por las micelas coloidales. Este fenómeno constituye uno de los más importantes procedimientos de adquisición de carga eléctrica por los coloides, y además explica el hecho de la variabilidad de carga, al poder absorber, indistintamente, cationes o aniones.

El fenómeno de la coagulación o floculación obedece a distintas causas. La carga eléctrica es uno de los factores de estabilidad, por la repulsión que mutuamente se ejercen las partículas, al tener carga del mismo signo. Cuando las partículas absorben iones de carga distinta a la propia, se neutralizan y desaparece el factor de estabilidad. El poder coagulante de los iones absorbidos aumenta enormemente con la carga de éstos. Una regla debida a SCHULTZE establece que la concentración de iones, necesaria para coagular un mismo coloide, varía en la proporción 500/100/1, según que los iones sean mono, bi o trivalentes.

La neutralización de los iones absorbidos puede ser causa de la floculación. Este caso se produce en las tormentas. Una nube es un coloide, formado por partículas de agua, dispersas en un medio aéreo (aerosol). Al aproximarse dos nubes de signo contrario se produce la neutralización, por acción de la chispa eléctrica, y el coloide precipita, en forma de lluvia.

En el caso que el gel pueda volver a pasar a sol el fenómeno recibe el nombre de *peptización,* pero ésta no siempre sucede.

Disoluciones líquido-líquido; ley de reparto.

Al mezclar dos líquidos diferentes puede ocurrir que los dos se disuelvan uno en otro de modo rápido, y en cualquier proporción, como sucede con el alcohol y el agua. A este tipo de líquidos se les llama *miscibles.* Otros, por ejemplo, éter y agua, apenas si alguna parte del uno se mezcla con el otro y, al unirlos, se separan por orden de densidades, quedando la capa de separación con alguna pe-

queña proporción de disolución de uno en otro. En el caso mencionado, éter-agua, hay una pequeñísima solubilidad; en otros casos, por ejemplo, aceite y agua, esta solubilidad prácticamente no existe.

La disolución de un líquido en otro no puede considerarse siempre como una nueva interposición de moléculas. Dentro de cada líquido existen fuerzas que tienden a mantener unidas las moléculas. En el agua, el oxígeno posee dos pares de electrones sin compartir, por los que puede unirse a otras moléculas. Algo parecido ocurre en otros muchos líquidos, cuyas moléculas se pueden acoplar merced a los pares electrónicos no compartidos. Estos líquidos serán miscibles.

Es importante el caso en que se hace actuar sobre un soluto un conjunto de disolventes del mismo, no miscibles. Si se tiene una disolución de yodo en agua y se la agita con cloroformo, la mayor parte del yodo se disuelve en éste. La relación entre las concentraciones de yodo en éter y agua, que resulta constante para pequeñas cantidades del soluto, se denomina *relación de distribución;* el yodo es unas 200 veces más soluble en el cloroformo que en el agua; esta relación de distribución valdrá 1/200.

Es fácil comprender el fundamento científico de esta *ley del reparto;* si se supone que el soluto se ha vaporizado, como su concentración es proporcional a la presión, en el primer líquido se tiene:

$$C_1 = K_1 p$$

y en el segundo

$$C_2 = K_2 p$$

y, por tanto,

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{K_1}{K_2} = \text{constante},$$

lo cual demuestra que la relación de las concentraciones es una constante, llamada *constante de Nernst.* Esta *ley del reparto o de Nernst* es una ley límite, sólo se cumple exactamente en condiciones muy favorables.

Mezclas azeotrópicas.

Si se tiene un conjunto de líquidos volátiles miscibles unos en otros, la presión de vapor de la mezcla es inferior a la suma de las presiones de vapor de cada uno de los componentes. Con arreglo a

este hecho, y dado que la ebullición tiene lugar al igualarse la presión de vapor del líquido (o mezcla de líquidos) con la de la atmósfera, resulta que cada mezcla de líquidos tendrá su propia presión de vapor y hervirá a una peculiar temperatura, según la proporción, y el vapor desprendido será más rico en el componente más volátil, puesto que éste tiene mayor presión de vapor. Al quedar la mezcla con más cantidad del líquido menos volátil, varía el punto de ebullición. Sin embargo, existe un límite, pues la variación de punto de ebullición acaba en el momento en el que, al adquirir la mezcla no evaporada, una determinada proporción entre sus dos componentes alcanza un punto fijo de ebullición, destilando entonces un vapor de proporciones invariables. Esta mezcla se denomina *mezcla azeotrópica.*

Al someter a destilación una mezcla de alcohol y agua, como el alcohol es mucho más volátil, al principio el vapor es mucho más rico en éste. Sin embargo, llega un momento, concretamente a 78,2 °C, en que comienza a destilar una mezcla de alcohol y agua que se mantiene ya constante hasta que se agota el líquido.

Disoluciones de gases en líquidos; ley de Henry.

Los gases pueden disolverse en los líquidos, simplemente haciendo pasar burbujas de gas por el líquido. La concentración de la disolución dependerá, aparte de la propia naturaleza del gas y del líquido, de la temperatura y de la presión a que el proceso tenga lugar.

La solubilidad de los gases en líquidos es muy variable. Puede decirse, de un modo general, que los gases son más solubles a menor temperatura, disminuyendo su solubilidad al aumentar ésta. Respecto a la presión, la solubilidad aumenta proporcionalmente a ella.

La concentración ha de ser función de ambas variables, presión y temperatura:

$$C = f(p, T)$$

C = concentración.
p = presión.
T = temperatura absoluta.

Se demuestra termodinámicamente que para T = constante

$$C = p \cdot K$$

siendo K variable con T, y de esta expresión se puede deducir la ley de Henry: **La concentración de la disolución de un gas es proporcional a la presión del mismo en su fase gaseosa.**

La ley de Henry es también una ley límite. Es válida solamente cuando la disolución es puramente física, es decir, cuando se realiza únicamente una dispersión molecular, sin ningún fenómeno químico. No se puede aplicar, por ejemplo, al ClH, ya que al disolverse sus moléculas se ionizan en Cl^- y H^+.

Disoluciones entre gases; ley de Dalton.

Si se mezclan dos o más gases, que no reaccionen entre sí, esta mezcla puede considerarse como disolución entre gases. La propiedad más destacada de estas mezclas es que **la presión total de la misma es la suma de las presiones parciales de cada componente,** mientras que cada uno de éstos ejerce una presión parcial igual a la que ejercería si ocupara él solo el volumen total. Esta es la denominada *ley de Dalton.*

Si en un recipiente se introduce un gas, por ejemplo, nitrógeno, el gas lo ocupa por completo y produce una presión p_{N_2}. Si se introduce otro distinto, oxígeno, la presión será p_{O_2}, y si es un tercero, argón, éste causará una presión p_A.

Ahora bien, si los tres gases citados están contenidos simultáneamente en dicho recipiente, cada uno de ellos lo ocupa por completo, como si estuviera solo, y entre todos dan lugar a una presión total:

$$P = p_{N_2} + p_{O_2} + p_A$$

que es suma de las presiones parciales de cada uno.

La presión parcial de cada gas es directamente proporcional a su fracción molar, es decir, el cociente entre el número de moles de él que se hallen presentes y el número total de moles. En el presente ejemplo, la presión parcial del nitrógeno, por ejemplo, vendrá dada por el producto entre la presión total y la fracción molar:

$$p_N = P \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{O_2} + n_A}$$

CAPITULO IV

CONSTITUYENTES DE LOS ATOMOS

Hasta finales del siglo XIX, el átomo seguía siendo considerado como una minúscula esfera indivisible, distinta de unos átomos a otros, y de cuya unión resultaban las moléculas.

Sin embargo, estas creencias sólo podían explicar ciertas características generales de la materia. La existencia de fenómenos físicos y químicos más complejos impuso la necesidad de considerar al átomo como un sistema complicado.

El átomo es un conjunto fundamentalmente físico y su estudio ha sido realizado por físicos. Sin embargo, el químico debe penetrar profundamente en el conocimiento del átomo, ya que el fundamento de la Química lo constituyen la justificación de las propiedades físicas y químicas y la explicación de las reacciones. A partir del descubrimiento de la naturaleza del átomo, la Química dejó de ser una simple colección de hechos para convertirse en una más de las Ciencias deductivas.

Descargas eléctricas a través de los gases.

A presión ordinaria, los gases no son conductores de la electricidad; son necesarios altos potenciales y distancias muy pequeñas para hacer saltar chispas en el aire (para que salte una chispa entre dos puntos situados a 1 cm de distancia se requiere que entre ellos exista una diferencia de potencial de 30 000 voltios).

Si un gas, a presión atmosférica, se ve sometido a la acción de un foco calorífico y colocamos dos polos a un determinado potencial, en cuyo circuito hemos intercalado un miliamperímetro, observamos el paso de una ligera corriente eléctrica. Aumentando gradualmente el potencial, llega un momento en que se produce una

chispa, denominada *chispa disruptiva,* que se mantiene en tanto no disminuya el potencial.

Los gases enrarecidos producen distintos fenómenos, al ser sometidos a un potencial eléctrico. El aparato utilizado en estas experien-

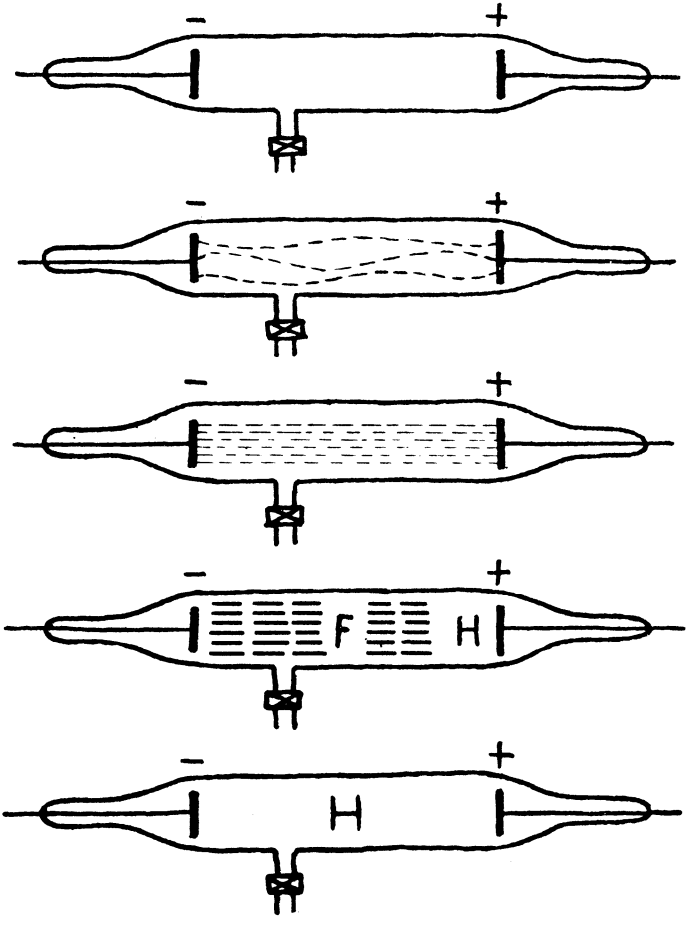


FIG. 4-1. Descargas eléctricas a través de los gases.

cias recibe el nombre de tubo de Crookes. Es un tubo de vidrio (Fig. 4-1) que contiene dos electrodos, cuyo circuito se cierra exteriormente con un carrete de Ruhmkorff, y está conectado con una

bomba de vacío, mediante un conducto cuya abertura se regula con una llave.

Si partimos de la presión atmosférica y vamos produciendo un vacío creciente, observamos los siguientes fenómenos:

a) A la presión atmosférica no se produce descarga alguna.

b) Entre 50-10 mm de mercurio aparecen chispas disruptivas.

c) A 5 mm de mercurio el tubo se llena de luminosidad (tubos fluorescentes).

d) A 0,1 mm de mercurio aparecen zonas luminosas y espacios oscuros (denominados de Faraday e Hittorf).

e) A 0,001 mm de mercurio se produce oscuridad total o vacío de Hittorf.

Rayos catódicos.

El tubo de rayos catódicos ideado por THOMSON (Fig. 4-2) consta de un ánodo perforado que permite el paso de haces muy finos de rayos, dos placas que permiten la creación de un campo magnético, y

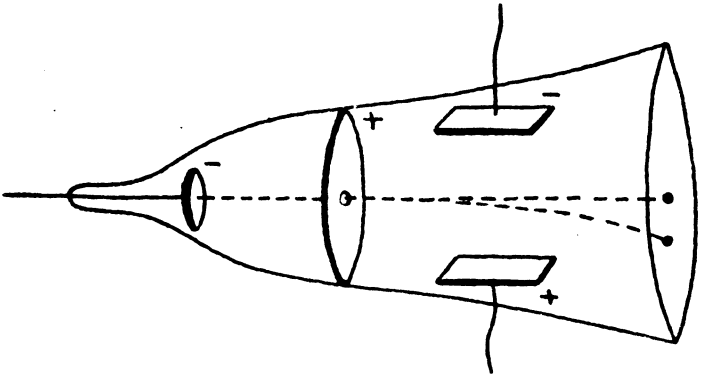


FIG. 4-2. Tubo de rayos catódicos.

una pantalla fluorescente de sulfuro de cinc o fósforo luminiscente (pantallas de televisión).

Si producimos un alto vacío y aplicamos el potencial conveniente entre los electrodos, sobre la pantalla aparece un punto luminoso, producido por un haz de rayos que, procedente del ánodo, choca contra la pantalla y excita su luminiscencia. Los rayos así producidos

se denominan catódicos, y de su estudio se desprenden las siguientes propiedades:

a) Si se aplica un campo magnético, el haz sufre una desviación hacia el polo positivo. Esta desviación nos indica que poseen inercia, y, por tanto, masa, luego son materiales. Este hecho se confirma si colocamos en el camino de los rayos una minúscula ruedecilla de paletas y vemos que, al chocar, le producen un movimiento de rotación.

b) Son de naturaleza negativa, pues son atraídos por el polo positivo.

c) Están dotados de gran velocidad, debido a la repulsión del

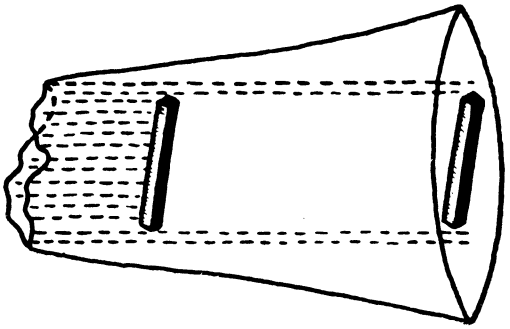


FIG. 4-3. Detección de los rayos catódicos.

cátodo y atracción del ánodo, acciones que, conjuntadas, le producen una gran aceleración.

d) Su masa es muy pequeña y atraviesan finas placas de materiales como el níquel, a las que, en virtud de su velocidad, ponen a la temperatura del rojo. Son detenidos por obstáculos más firmes, como se demuestra al aparecer el perfil de aquéllos en la pantalla (Fig. 4-3).

e) Excitan la luminiscencia de ciertas sustancias.

Rayos canales, anódicos o positivos.

En un tubo de vacío, hacia cuyo centro se coloca un cátodo previamente perforado, los rayos catódicos se dirigen del cátodo al ánodo. Pero del cátodo también surge un fino haz luminoso, cuyas par-

tículas circulan a considerable velocidad, y son atraídos hacia el polo negativo de un potente campo magnético o eléctrico (Fig. 4-4).

Estos rayos fueron llamados *canales* por GOLDSTEIN, en 1886. Más tarde, dada su naturaleza positiva, se denominaron rayos *anódicos* o *positivos.*

Los rayos positivos están formados por partículas materiales de masa aproximada a la de los átomos de que proceden, y carga posi-

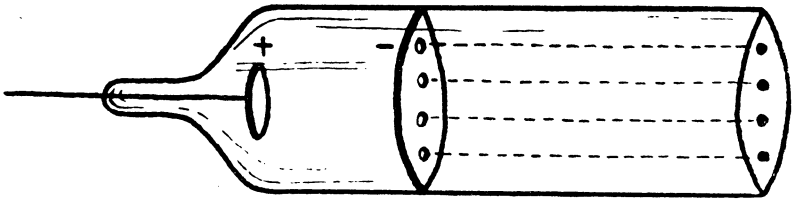


FIG. 4-4. Rayos canales.

tiva equivalente a la negativa de los rayos catódicos formados en el mismo tubo.

Por lo visto hasta ahora, se puede colegir que al sumar rayos catódicos y rayos anódicos se obtendrán átomos del gas inicial.

Fenómenos radiactivos.

Paralelamente a los descubrimientos llevados a cabo en las descargas eléctricas a través de los gases enrarecidos, se producían otros que se reunieron bajo el nombre de *Radiactividad.*

Fue BECQUEREL, en 1896, quien descubrió que cristales de sulfato de uranilo y cesio $(SO_4)_2UO_2Cs_2 \cdot 2H_2O$, expuestos a la luz solar, emitían partículas que impresionaban una placa fotográfica protegida por un papel negro. La silueta de un objeto colocado ante la placa quedaba reflejada claramente al revelar la fotografía. Este fenómeno no era de naturaleza luminosa, pues se reprodujo en oscuridad total. Al intentar repetir estas experiencias con sustancias que no contuvieran uranio, los resultados fueron negativos.

Los rayos emitidos por el uranio recibieron el nombre de rayos Becquerel, en honor a su descubridor.

Los esposos CURIE continuaron estos estudios, y así descubrieron que el fenómeno se producía en otros elementos, como los que ellos mismos hallaron: thorio, polonio y, finalmente, radio, en el cual

estas propiedades están exaltadas, razón por la cual el fenómeno recibió el nombre de Radiactividad.

Se deduce que la Radiactividad es una propiedad de los átomos, que es proporcional a la cantidad de sustancia utilizada.

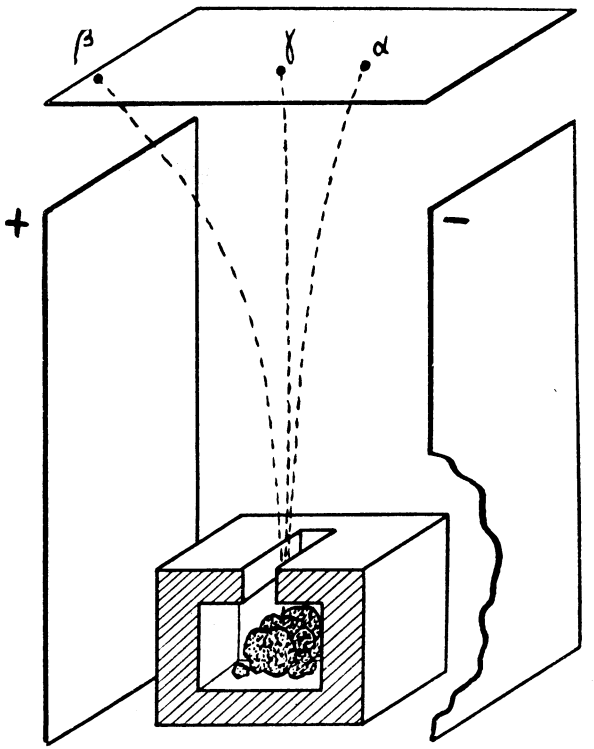


FIG. 4-5. Experiencia de Curie.

Las principales propiedades de las radiaciones radiactivas son las siguientes:

a) Convierten el aire en conductor de la electricidad.

b) Excitan la luminiscencia de sustancias como el platinocianuro de bario, $[Pt(CN)_6]Ba$.

c) Producen efectos mecánicos, caloríficos y químicos.

d) Las sustancias radiactivas dan lugar, en su descomposición, a otras sustancias que, a su vez, pueden ser también radiactivas o estables.

Para poner de manifiesto la naturaleza de las radiaciones radiactivas se realiza la experiencia de Curie: En una cápsula de plomo, sustancia que no es atravesada por ellas, con una pequeña abertura en la parte superior (Fig. 4-5), se introduce un trozo de radio. Completan el sistema un campo eléctrico o magnético y una pantalla.

Se distinguen claramente tres tipos de radiaciones, que reciben los nombres de α, β y γ, y cuyas principales características se hallan reunidas en la tabla 4-I.

TABLA 4-I

Características de las partículas radiactivas

Partícula	Naturaleza	m relativa	carga relativa	V	Poder de penetración
α	Atomos de He con dos cargas positivas	4	2+	20 000 km·s^{-1}	Hoja de papel 0,1 mm de Al
β	Electrones	0	1−	270 000 km·s^{-1}	5 mm de Al 1 mm de Pb
γ	Ondas electromagnéticas	0	0	—	5-15 mm de acero

Principales partículas del átomo: electrón, protón y neutrón.

Los descubrimientos de los rayos catódicos y positivos, así como de la Radiactividad, supusieron llegar a conocer la naturaleza de los constituyentes del átomo.

En un tubo de descarga, antes de comenzar una experiencia, existen átomos de un gas, después aparecen dos tipos de radiaciones, formadas por partículas materiales que, indudablemente, proceden de aquellos átomos, de manera que, como ya se ha indicado, la suma de ambos tipos de rayos debe regenerar los átomos originales.

Al realizar una experiencia radiactiva se parte de un elemento formado por átomos y éstos se descomponen en tres tipos de radiaciones, dos de ellas específicamente materiales.

Electrón. Su nombre fue propuesto por STONEY para denominar

las veloces partículas negativas de que están formados los rayos catódicos.

Las partículas radiactivas β son también electrones.

Como electrones se identifican asimismo las partículas emitidas por las sustancias materiales en los efectos fotoeléctrico y termoiónico.

Donde mejor han podido ser estudiados los electrones ha sido en los tubos de rayos catódicos. En ellos THOMSON pudo medir la relación carga/masa, aplicando un campo magnético y otro eléctrico,

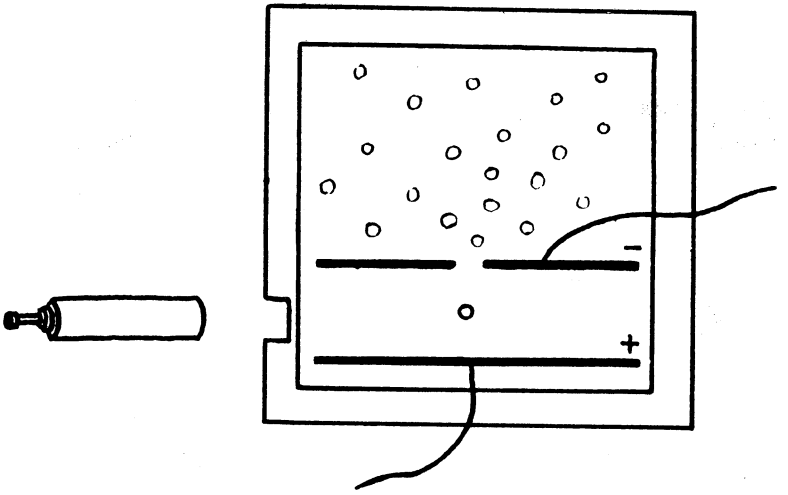


FIG. 4-6. Determinación de la carga del electrón.

deduciendo dicha relación de los valores que han de adoptar ambos campos, para que sus efectos se neutralicen.

Conocida la relación carga/masa, quedaba por averiguar el valor de la carga, que fue hallado por MULLIKAN mediante su famoso experimento de la gota de aceite (Fig. 4-6).

En una cámara se pulveriza aceite, de forma que quede dividido en pequeñísimas gotas. Se cargan eléctricamente estas gotas, por medio de radiaciones electromagnéticas, y se las somete, una a una, a la acción del campo eléctrico de un condensador. La placa positiva repele a la gota, luego ésta se ha cargado positivamente, para lo cual

ha debido perder electrones por la acción electromagnética. Modificando convenientemente el potencial entre las placas del condensador, llega un momento en que la gota no se mueve, queda en equilibrio. Conociendo el potencial aplicado, podemos calcular la carga de la gota de aceite. Si repetimos la experiencia con diferentes gotas y comparamos los resultados, vemos que se obtienen siempre valores que son múltiplos de una cantidad determinada, la más pequeña que se ha podido obtener, que es el valor de la carga del electrón.

Protón. Cuando se realizan experimentos en el tubo de Crookes (rayos positivos) conteniendo hidrógeno, se aprecian rayos canales, formados por partículas elementales monopositivas, cuya relación carga/masa es máxima. Estas partículas reciben el nombre de protones.

Se deduce que el átomo de hidrógeno está formado por un electrón y un protón.

(Las características de las partículas atómicas se hallan en la tabla 4-II.)

TABLA 4 - II

Características de los constituyentes del átomo

Partícula	Representación	masa en U. M. A. *	masa relativa	carga relativa
Electrón	e, e^-, e^0_{-1}	0,0001486	0	−1
Protón	p, p^1_1	1,00758	1	+1
Neutrón	n, n^1_0	1,00893	1	0

Neutrón. Fue intuido durante mucho tiempo, a causa de que los pesos atómicos presentaban valores mucho más altos de los que tendrían si los átomos sólo contuvieran protones como partículas pesadas.

En 1932, Mmlle. CURIE (hija de los esposos CURIE) obtuvo una radiación que no pudo explicar (fue mucho tiempo confundida con las radiaciones γ, por no tener carga eléctrica).

La labor de identificar la radiación descubierta por Mmlle. CURIE

* Unidad de masa atómica. 1 U. M. A. $= 1{,}6603 \cdot 10^{-24}$ g.

fue realizada por CHADWICK, quien caracterizó una partícula sin carga y de masa parecida a la del protón, a la que denominó neutrón.

La gran dificultad habida en la identificación estriba en su neutralidad, con la consiguiente indiferencia ante los campos eléctricos y magnéticos.

Los neutrones se encuentran en los núcleos de todos los elementos (véase apartado siguiente), excepción hecha del hidrógeno, y se manifiestan especialmente en las reacciones radiactivas artificiales (Cap. XIX). Fuera de los núcleos parece ser que no son estables.

Más recientemente se han descubierto otras partículas que forman parte de los átomos (hoy día hay caracterizadas 24), pero que son inestables. De entre ellas, las más importantes son el positrón, mesón, neutrino y anteneutrino.

Estructura de los átomos: base experimental de las ideas de Rutherford.

La primera hipótesis acerca de la constitución de los átomos se debe a THOMSON basándose en los descubrimientos de los electrones

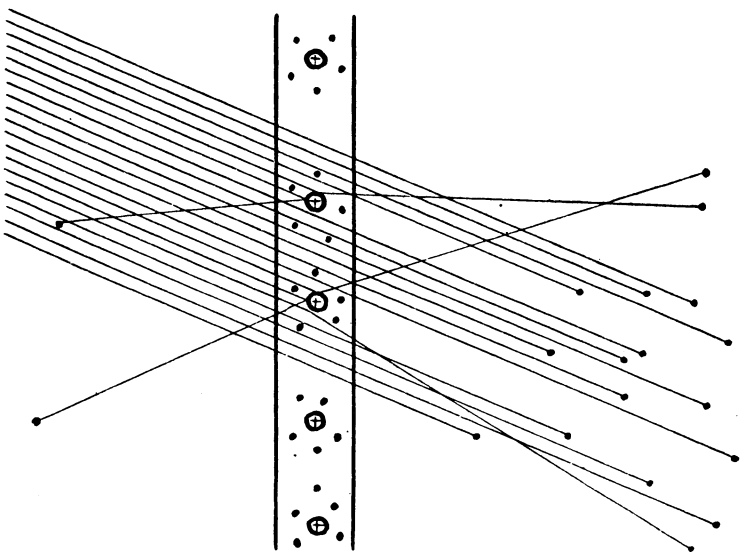


FIG. 4-7. Experimento de Rutherford.

y de los rayos positivos. Imagina al átomo como una masa positiva, en la cual los electrones están embebidos como en una esponja, de una u otra forma, según la naturaleza del elemento.

Fue RUTHERFORD quien, en 1911, imaginó un procedimiento que pudo dar idea de la distribución de las partículas dentro de un átomo:

Hizo incidir un chorro de partículas α contra láminas muy delgadas de oro (Fig. 4-7), apreciando los siguientes resultados:

a) La mayoría de las partículas siguen su camino sin sufrir desviación.

b) Una pequeña cantidad de ellas sufre una gran desviación al pasar cerca de cargas positivas intensas *.

c) Algunas partículas, en ínfima proporción, salen rebotadas por el mismo camino.

Estudiando la trayectoria e intensidad de las desviaciones, pudo averiguar la carga de la sustancia que las producía, encontrando en unos casos una carga, múltiplo alto del protón, y en otros, la carga del electrón.

A los centros de carga positiva los llamó *núcleos,* y pudo hallar el orden de magnitud de su radio, fijándolo en 10^{-12} cm, mientras que el radio del átomo completo quedó determinado en 10^{-8} cm. La lámina metálica empleada es neutra y, por tanto, la carga positiva del núcleo es compensada por las cargas negativas exteriores, que son los electrones, ocupando el gran espacio semivacío comprendido entre el núcleo y la superficie externa del átomo.

$$\text{Atomo} \begin{cases} \text{núcleo} \begin{cases} \text{protones} \\ \text{neutrones (descubiertos posteriormente)} \end{cases} \\ \text{corteza electrónica: electrones.} \end{cases}$$

Cabe preguntarse por qué los electrones se encuentran alejados del núcleo, habiendo fuerzas atractivas que tienden a acercarlos. Se supuso que los electrones están girando alrededor del núcleo, describiendo órbitas, y no se precipitan sobre éste porque en cada punto de la trayectoria está compensada la fuerza atractiva por la fuerza centrífuga. Se puede imaginar que el conjunto núcleo-electrones es comparable al sistema planetario.

En el caso del hidrógeno se sabía ya que estaba formado por un

* Los electrones no producen desviación a las partículas α, pese a poseer carga de distinto signo, debido a la enorme diferencia de masa que existe entre ambas partículas. Puede decirse que las partículas α arrollan a los electrones a su paso.

solo protón y un electrón, que gira alrededor de él, y en cada punto se equilibran las citadas fuerzas según:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

donde e es la carga del electrón, igual y de signo contrario a la del protón.

RUTHERFORD ya no pudo seguir adelante por falta de hechos experimentales, y fue su discípulo NIELS BÖHR quien siguió estas investigaciones.

CAPITULO V

EL NUCLEO ATOMICO

Número atómico. Ley de Moseley.

La Química actual dispone de gran número de partículas que intervienen en la formación del átomo. Tres de ellas son estables; de las demás, que son inestables, muchas de ellas tienen existencia solamente en las reacciones nucleares y la existencia de algunas otras no está rigurosamente demostrada. Pese al gran avance realizado por la Ciencia en los últimos veinte años, la estructura y constitución del átomo puede explicarse mediante las tres partículas fundamentales: electrón, protón y neutrón, de las cuales la tercera no tiene carga y la masa de la primera es despreciable.

Según quedó demostrado por RUTHERFORD, el átomo consta de un núcleo, en el cual está concentrada casi toda la masa y toda la carga positiva, y que está rodeado, a distancias proporcionalmente muy grandes, por las cargas negativas o electrones, en número suficiente para equilibrar la carga de los protones del núcleo.

Las experiencias de RUTHERFORD permitieron determinar la carga nuclear, positiva, debida al conjunto de los protones, que es igual al número de electrones de la corteza. El número de protones de un átomo recibe el nombre de *número atómico* y se representa por *Z*.

ROENTGEN había comprobado la existencia de los rayos X, radiaciones de onda corta que se producen al bombardear, mediante electrones, blancos formados por sustancias químicas. Se encontró que los rayos X podían difractarse, con lo cual la longitud de onda aumenta. Al hacer incidir las radiaciones resultantes sobre una placa fotográfica y revelar ésta, se aprecia un fondo constituido por un espectro continuo (debido a la pérdida de energía sufrida por los electrones utilizados como proyectiles) surcado por un conjunto de rayas negras. Este conjunto recibió el nombre de espectro de rayos X. Las rayas

fueron denominadas *K, L, M, N,* etc., atendiendo al orden decreciente de longitudes de onda o creciente de frecuencias.

MOSELEY utilizó como blanco de los electrones a todos los elementos conocidos o combinaciones de ellos (si conocemos, p. ej., el espectro del oxígeno y obtenemos el del óxido férrico, eliminando después las rayas conocidas como pertenecientes al oxígeno, obtendremos como resultante el espectro del hierro).

Comparando unos con otros todos los espectros obtenidos, y ordenándolos con respecto a una línea determinada (Fig. 5-1), se aprecia

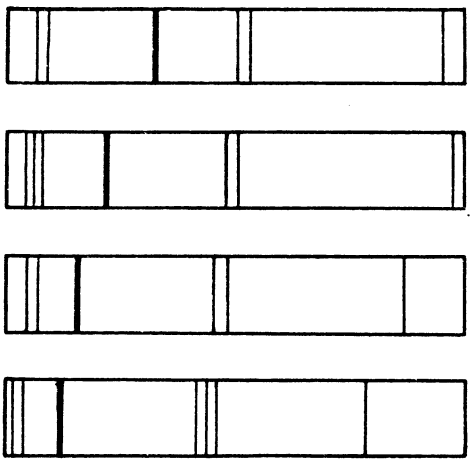


FIG. 5-1. Espectros de rayos X.

un aumento progresivo y constante de la frecuencia (o disminución de la longitud de onda) proporcional al peso atómico de los elementos a que corresponden los respectivos espectros.

Investigando el significado de estos hechos, MOSELEY encontró que, asignando un número atómico Z convencional, que representa el número de orden de los espectros, la frecuencia venía dada con gran aproximación según la relación:

$$\sqrt{\nu} = aZ - b$$

donde a y b son cantidades constantes.

Llevando $\sqrt{\nu}$ y Z a unos ejes de coordenadas, se obtiene una recta de ordenada en el origen b y pendiente a (Fig. 5-2).

Al demostrarse que el número atómico convencional de Moseley era el mismo que el hallado de acuerdo con RUTHERFORD, las teorías de Moseley cobraron la categoría de ley.

Características del núcleo. Isótopos.

Demostrado que la inmensa mayoría de la masa de un átomo se encuentra en el núcleo, y sabido lo despreciable de la masa del electrón, además de descubierta la existencia del neutrón, quedó

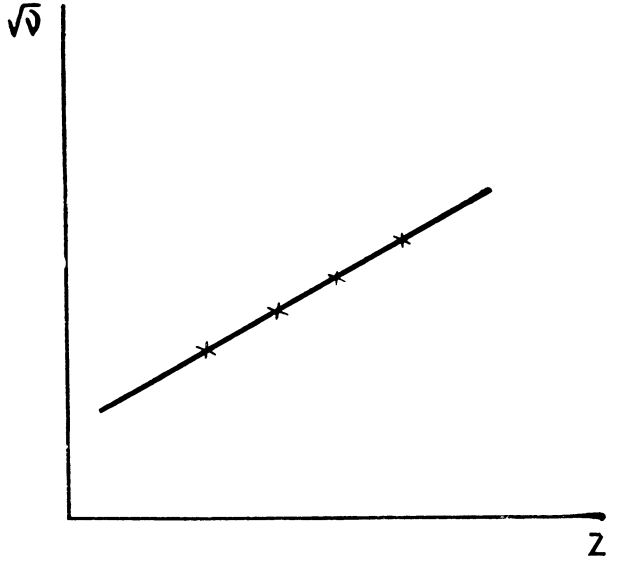


FIG. 5-2. Representación gráfica de la ley de Moseley.

admitida como más probable, entre las muchas suposiciones elaboradas, la teoría de que un núcleo está formado por el conjunto de protones y neutrones de su átomo.

La estabilidad del núcleo es enorme, como demuestran los hechos siguientes:

a) Para romper un núcleo se requiere gran cantidad de energía.

b) La rotura de un núcleo es tan exoenergética como para producir los efectos devastadores de las bombas nucleares.

c) La unión o fusión de núcleos es la fuente de la energía solar.

Las fuerzas responsables de esta gran estabilidad son de naturaleza aún desconocida, pero cabe basarlas en dos consideraciones:

a) Los protones entre sí se repelen.

b) La atracción ha de tener lugar entre los protones y los neutrones.

Según *b)*, el número de protones ha de ser igual al de neutrones; según *a)*, el número de protones ha de ser el menor posible.

Representando en ejes de coordenadas la cantidad de protones y neutrones que poseen los núcleos de todos los elementos, colocados

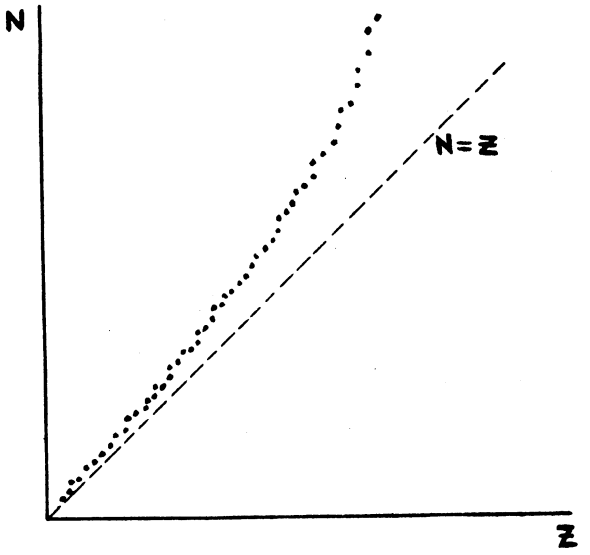


FIG. 5-3. Relación entre protones y neutrones.

en orden creciente de pesos atómicos (Fig. 5-3), se observa que, al principio, el número de protones es igual o parecido al de neutrones, y, conforme avanza el peso atómico, la razón neutrones/protones va aumentando, hasta un valor máximo de 1,6.

Isótopos. Ya se ha dejado indicado que el único punto de la teoría de DALTON que no ha tenido confirmación total es el que se refiere a la igualdad de todos los átomos de un mismo elemento. Realmente este punto subsiste por lo que se refiere a las propiedades químicas y a todas las propiedades físicas en que no interviene la masa.

Durante cierto tiempo se pasó por alto la dificultad que introdujo

el hallazgo de pesos atómicos fraccionarios, ya que suponía aceptar átomos de peso fraccionario en contra de toda teoría.

Sin hechos en qué basarse, CROOKES intuyó la necesidad de admitir que un elemento está formado por átomos de distinto peso, de los cuales uno tiene una abundancia relativa muy grande, y de esta forma el peso atómico sería la media de los pesos de todos los tipos de átomos. Posteriormente, CROOKES creyó haber aislado átomos distintos pertenecientes al mismo elemento: el ytrio, pero al demostrarse que eran elementos distintos, sus teorías fueron abandonadas.

Más adelante fueron descubiertos, con breves intervalos de tiempo, tres elementos que fueron denominados ionio, mesotorio I y radio D, pero poco después fueron identificados como iguales respectivamente al thorio, radio y plomo. SODDY fue el primero que admitió el hecho de que el peso atómico fuera una media.

La prueba definitiva la suministró, en 1913, el estudio de rayos positivos en tubo de descarga con neón, al encontrarse para este elemento átomos de pesos atómicos 20 y 22, en experiencia realizada por THOMSON (véase el apartado siguiente).

Como *isótopos* se definen **átomos de la misma carga nuclear, pero distinta masa.**

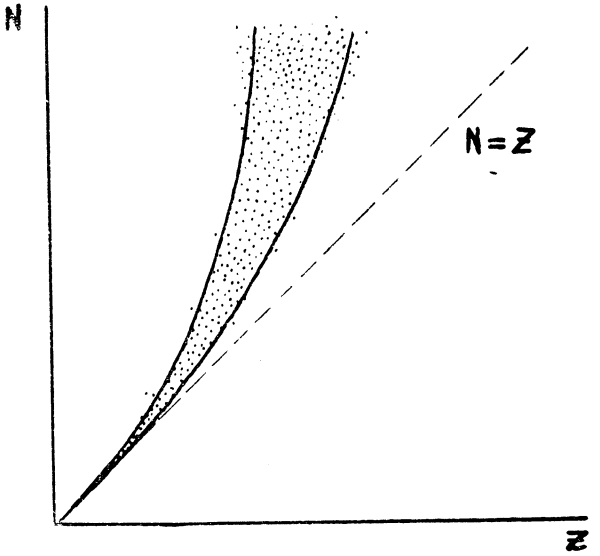


FIG. 5-4. Influencia de los isótopos en la relación entre protones y neutrones.

Cuando se hubo profundizado en el estudio de los isótopos, se encontró que su presencia es mucho más frecuente que su ausencia. Los átomos de dos isótopos del mismo elemento se diferencian únicamente en el número de neutrones de sus núcleos respectivos.

Si se reforma la figura 5-3 en el sentido de incluir en ella todos los isótopos conocidos (Fig. 5-4), se observa que para cada valor de Z hay varios valores de N, que corresponden a los distintos isótopos. Todos los puntos que representan isótopos se encuentran en una pequeña superficie muy bien delimitada (en la figura, entre líneas); es decir, la relación neutrones/protones varía entre límites muy estrechos.

Cuando un isótopo cae fuera del área de estabilidad se tiene una sustancia inestable que tiende a situarse dentro del área por la emisión de partículas adecuadas (radiactividad natural) o por su captura.

Hay registrados 274 isótopos y solamente 23 elementos puros, no isotópicos.

Espectrógrafo de masas.

El descubrimiento de los isótopos se debe fundamentalmente a THOMSON, que se dedicó al estudio de los rayos canales o positivos, iones producidos en el interior de un tubo de descarga, cuando se aplica una alta diferencia de potencial a baja presión.

Este proceso supone la formación de *iones,* que son **átomos o grupos de átomos con exceso o defecto de electrones.** Los iones positivos, defecto de electrones, se llaman *cationes* y los iones negativos, exceso de carga negativa, reciben el nombre de *aniones.*

Los rayos positivos, al ser sometidos al efecto de un campo eléctrico o magnético, sufren una desviación. La desviación producida depende del cociente Ze/m. Sucede que, si las partículas tienen distinta masa, también será distinta la desviación sufrida por ellas, tanto menor cuanto mayor sea la masa, por lo cual, al ser recogidas sobre una pantalla, incidirán en puntos diferentes las partículas de cada valor masivo, como sucede para el neón 20 y neón 22.

El aparato de Thomson no permitía resultados muy exactos y fue perfeccionado, primero por ASTON, a quien debe el nombre de espectrógrafo de masas, y luego por DEMPSTER.

Un espectrógrafo de masas (Fig. 5-5) consta de una gran cámara de vacío en cuyo interior se encuentran dispuestos:

a) Una fuente productora de iones.
b) Un cátodo agujereado que permite el paso de un fino haz.
c) Un colimador formado por una serie de rendijas.
d) Un campo eléctrico o magnético.
e) Un sistema fotográfico.

Con el espectrógrafo de masas se obtiene la relación e/m de los iones.

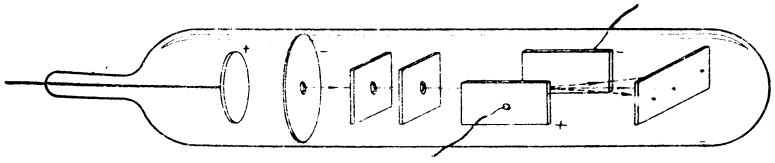


FIG. 5-5. Espectrógrafo de masas.

Estos aparatos han ido perfeccionándose gradualmente y hoy día se consiguen apreciar tipos de átomos que se encuentran en la proporción de una parte por millón, y un poder separador que permite distinguir átomos cuya diferencia de e/m sea del orden de 1 : 10 000.

Número másico. Masas física y química.

Cuando se quiere averiguar la constitución de un átomo es necesario conocer su masa y su carga.

Se verifica:

$$A = P + N$$
$$Z = P$$

Z, número de protones, queda determinado por el número de orden dado por MOSELEY. El valor de la masa es un número entero A que se llama *número másico* del átomo: **es la suma de los protones y los neutrones de un átomo.**

Los métodos espectrográficos dan para el peso atómico un número generalmente fraccionario, debido a los isótopos, parecido al número másico y se define también a éste como **el número entero más próximo al que indica el peso atómico.**

La masa de los electrones es despreciable y no se considera cuando se calculan teóricamente los pesos de los átomos, pero esta masa entra también en cuenta en el método espectrográfico y el peso así hallado se suele llamar *peso isotópico.*

Masas física y química. Los primeros resultados obtenidos en el espectrógrafo de masas dieron para el hidrógeno la masa 1,00777, lo cual estaba de acuerdo con las experiencias de tipo químico, basadas en el oxígeno de masa 16,00000 como patrón para la medida de masas atómicas: 8 g de oxígeno reaccionan con 1,00778 g de hidrógeno.

Surgieron dificultades al comprobar que el oxígeno también es una mezcla de isótopos, de masas 16, 17 y 18, respectivamente, que se encuentran en las proporciones de 99,76, 0,039 y 0,20 por 100. Con esto, el verdadero peso atómico del oxígeno es:

$$16 \times 0{,}9997 + 17 \times 0{,}00039 + 18 \times 0{,}0020 = 16{,}00447$$

Toda la escala de pesos atómicos se ve entonces afectada de un pequeño error, lo suficientemente pequeño como para no afectar de forma importante los cálculos referentes a los fenómenos químicos, por lo cual la escala química de masas atómicas ha seguido basándose en el oxígeno 16,00000.

Sin embargo, para los cálculos referentes a reacciones nucleares y a ciertos fenómenos físicos, donde se requiere una mayor precisión, fue necesario construir otra escala, la *escala física*, que toma como patrón el oxígeno 16,00447.

Lo que en la escala física es 16,00447 es 16,00000 en la escala química; por tanto, podemos establecer un factor de conversión entre ambas escalas, que será:

$$\frac{16{,}00447}{16{,}00000} = 1{,}00028$$

llamado *factor de Mecke-Childs,* mediante el cual se puede pasar fácilmente de un peso físico al químico, y viceversa.

Defecto de masa. Energía por nucleón.

Conociendo ya con mucha precisión las masas de las partículas atómicas, se puede calcular teóricamente la masa atómica de cual-

quier elemento. Vamos a calcular el peso atómico del helio, elemento cuyo átomo está constituido por 2 electrones, 2 protones y 2 neutrones:

$$2 \times 0{,}0001486 + 2 \times 1{,}00758 + 2 \times 1{,}00893 = 4{,}03411$$

sin embargo, en el método experimental se obtiene el número 4,00390. La diferencia es pequeña, pero muy superior al máximo error que se haya podido cometer. Hay que aceptar que los dos resultados deben, por alguna razón, ser diferentes. El átomo de helio pesa entonces 0,03021 U. M. A. menos que las partículas que lo forman, antes de unirse. Es decir, al formarse un átomo de helio a partir de las partículas que lo componen, se produce una pérdida de masa.

Treinta años antes de este hallazgo, EINSTEIN había llegado a la conclusión de que la energía y la masa se pueden transformar una en otra, según la ecuación

$$E = mc^2,$$

donde c es la velocidad de la luz.

Ante una reacción fuertemente exotérmica como

$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O + 68{,}3 \text{ kcal/mol}$$

cabe preguntar, ¿de dónde sale esa energía?, ¿cuál es la fuente que la produce? Antiguamente se creía que los átomos tenían una especie de reserva de energía, que desprendían en las reacciones, quedando así aclarada esta cuestión de una forma muy poco probable. Lo que en realidad sucede es que en la reacción hay una disminución de masa, que se transforma en energía.

La ley de Lavoisier se ve ahora comprometida; sin embargo, calculando mediante la ecuación de Einstein el defecto de masa de una reacción, resulta tan pequeño que queda por debajo del error experimental. Hecha esta salvedad, la ley de Lavoisier sigue siendo aplicada.

En la formación de núcleos, la pérdida de masa es relativamente grande, por lo que se ponen en juego cantidades enormes de energía. Aplicando la ecuación de Einstein a la formación del núcleo de helio, en la cual se produce un defecto de masa de 0,03021 U. M. A., se tiene:

$$E = 0{,}03021 \times 1{,}661 \cdot 10^{-24} \times (3 \times 10^{10})^2 = 4{,}5119 \cdot 10^{-5} \text{ ergios}$$

(1 U. M. A. $= 1{,}6603 \cdot 10^{-24}$ g).

La unidad de energía que se emplea corrientemente en estos casos es el Megaelectrónvolt (M. e. v.): 1 M. e. v. $=1{,}602 \cdot 10^{-6}$ ergios.

Una U. M. A. se transforma en 931 M. e. v. [1].

Se llama *nucleones* a las partículas que entran en la formación del núcleo (protones y neutrones).

Al calcular la masa del núcleo de un átomo cualquiera:

$$M = ZMp + (A - Z)Mn$$

M = masa del núcleo.
Z = número de protones.
Mp = masa del protón.
A = número másico.
$A - Z$ = número de neutrones.
Mn = masa del neutrón.

Si Ma es la masa calculada experimentalmente, el defecto de masa será:

$$\Delta M = M - Ma$$

Para hallar la energía liberada en el proceso de formación de un núcleo, ha de hacerse la transformación de masa en energía según [1].

Ahora bien, los núcleos de diferentes elementos tienen diferente número de nucleones y, por ello, para comparar la energía que se desprende de la formación de núcleos de distintos elementos, interesa conocer la energía que se libera por cada nucleón.

La energía total liberada en la formación de un núcleo será:

$$E = [(ZMp + (A - Z)Mn) - Ma]\ 931 \text{ M. e. v.}$$

y al dividir por A (número másico = número de nucleones):

$$E = \frac{[(ZMp + (A - Z)Mn) - Ma]\ 931}{A} \text{ M. e. v.}$$

se obtiene esta expresión, donde E es la *energía liberada por cada nucleón,* en la formación de un núcleo.

Los elementos más estables, y, por tanto, los que más energía desprenden en su formación, son los que se encuentran en el centro del sistema periódico.

CAPITULO VI

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LOS ATOMOS

Espectros ópticos.

RUTHERFORD, después de establecer su importante visión del átomo, compuesto de núcleo y corteza electrónica, y desarrollar su teoría sobre hechos experimentales, no pudo seguir adelante en el estudio del átomo, precisamente por falta de experiencias que confirmaran o sugirieran nuevos adelantos en la teoría atómica.

Es su discípulo BÖHR quien, en el transcurso de su tesis doctoral, da un paso adelante al pensar en obtener nueva información experimental a partir de los espectros producidos por diferentes cuerpos.

Cuando se observa la luz blanca, después de pasar a través de un prisma, se encuentra un espectro en el cual los siete colores están relacionados con la frecuencia de la radiación. Si se somete una sustancia química a la acción de una fuente de energía (calor, arco o chispa eléctrica), emite una radiación determinada que, llevada convenientemente al prisma de un espectroscopio, produce, en lugar de un espectro continuo, una serie de rayas brillantes, que son características de la sustancia química empleada (Fig. 6-1).

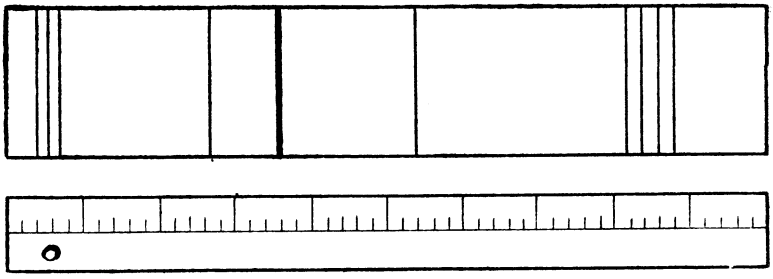


FIG. 6-1. Espectro óptico.

La longitud relativa a que se encuentran las líneas de un espectro se puede medir refiriéndose a una escala fija y determinada (Fig. 6-1). En un sistema de coordenadas se pueden colocar estas longitudes frente a las frecuencias correspondientes, obteniendo una curva que, convenientemente calibrada, da la frecuencia en función de la longitud, para cualquier espectro óptico.

La frecuencia de la luz que produce cada raya puede hallarse también mediante una fórmula matemática, cuya deducción omitimos:

$$\nu = R\left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_x}\right) \qquad [1]$$

donde R es una constante, llamada de Rydberg, cuyo valor es

$$R = 3{,}29035 \times 10^{15} \text{ vibraciones/seg}$$

n_0 y n_x son constantes que adoptan como valores los números enteros y positivos de la siguiente forma:

$n_0 = 1$ $\quad$ $n_x = 2, 3, 4, \ldots k$
$n_0 = 2$ $\quad$ $n_x = 3, 4, 5, \ldots k$
$n_0 = 3$ $\quad$ $n_x = 4, 5, 6, \ldots k.$

y así sucesivamente.

En el espectro óptico del hidrógeno, para cada valor de n se obtienen una serie de rayas, que fueron denominadas con los nombres de sus descubridores. Así:

Serie de Lymam,	$n_0 = 1$	$n_x = 2, 3, 4, \ldots$
Serie de Balmer,	$n_0 = 2$	$n_x = 3, 4, 5, \ldots$
Serie de Paschen,	$n_0 = 3$	$n_x = 4, 5, 6, \ldots$
Serie de Brackett,	$n_0 = 4$	$n_x = 5, 6, 7, \ldots$
Serie de Pfund,	$n_0 = 5$	$n_x = 6, 7, 8, \ldots$

De esta forma fueron catalogadas las rayas de los espectros de todos los elementos químicos. Era éste un nuevo método de Análisis químico.

Sin embargo, todas estas líneas no significaban nada, solamente cabía pensar en que al átomo le ocurría "algo", y fue BÖHR quien se ocupó de interpretar estos resultados.

Obsérvese cómo, en ocasiones, la feliz idea de un investigador se

convierte en leyes y teorías al ser corroborada por la experiencia. Otras veces el proceso es inverso, el investigador se encuentra con fenómenos desconocidos y es entonces cuando ha de elaborar la teoría que los explique.

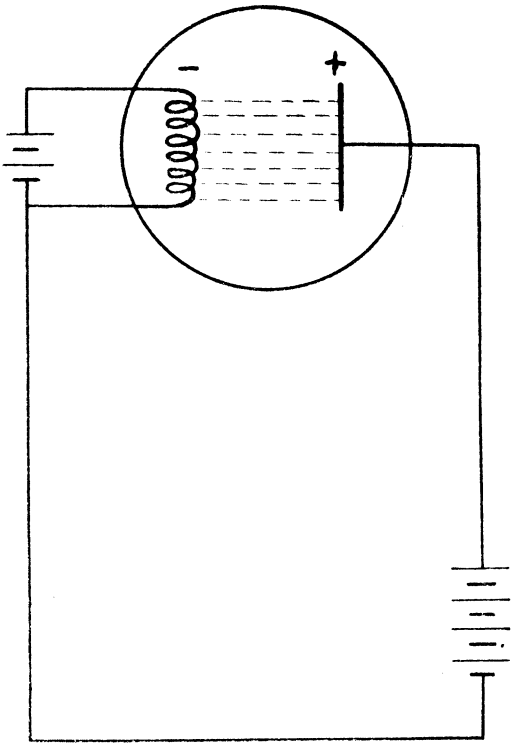


FIG. 6-2. Experiencia de Hertz.

Experiencias de Hertz. Formulación de la teoría de los cuantos de Planck.

FRANCK HERTZ aclaró muchos conceptos mediante sus experimentos, consistentes en someter a las sustancias a un bombardeo de electrones (Fig. 6-2). La corriente que circula por el filamento le hace entrar en incandescencia y entonces emite electrones (efecto

termoiónico) que son atraídos por el ánodo a una velocidad que depende del potencial establecido, según la relación:

$$V \cdot e = \tfrac{1}{2} m \cdot v^2$$

V = potencial aplicado.
e = carga del electrón.
m = masa del electrón.
v = velocidad del electrón.

Si se aumenta el potencial, es evidente que aumentará la velocidad de los electrones, y, por tanto, la energía que pueden suministrar en el choque. Partiendo de un potencial nulo y aumentándolo progresivamente, se observa que la sustancia química colocada como anticátodo en principio no absorbe la energía que le proporciona el choque de los electrones, hasta que ésta adquiere un determinado valor E_1; al seguir aumentando el potencial, los átomos sólo absorben la cantidad de energía E_1 despreciando el resto, hasta que se alcanza otro valor concreto E_2, luego E_3, y así sucesivamente. Es decir, los átomos adquieren la energía en cantidades fijas, no admitiendo cualquier valor.

Planck. Anteriormente a los estudios realizados por PLANCK, se admitía que una sustancia al emitir energía lo hace continuamente y sin interrupción, y que de la misma forma se realizaba la absorción de energía por los cuerpos.

En 1900, PLANCK estableció la trascendental conclusión de que la energía no puede ser emitida ni absorbida de forma continua, sino en pequeñas y definidas cantidades, múltiplos de una unidad fundamental que llamó *cuanto* y que corresponde a la menor cantidad posible de energía.

Esta teoría recibió el nombre de *Teoría de los cuantos, h* es el *quantum elemental de Planck,* constante universal que lleva las dimensiones de una energía multiplicada por el tiempo, y que puede calcularse a partir de

$$E = \nu \cdot h$$

donde ν es la frecuencia de la radiación emitida o absorbida, obteniendo para h el valor:

$$h = 6{,}624 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{seg}$$

La teoría de Planck está de acuerdo con las posiciones que las rayas ocupan en el espectro.

Postulados de Böhr y estructura del átomo de hidrógeno.

Toda la teoría de Böhr y las modificaciones que sufrió posteriormente se basan en la teoría de Planck y en los espectros ópticos que, para él, suponían la confirmación de la estructura del átomo.

Utiliza cuatro postulados que no se pueden demostrar, pero que cumplen las condiciones que les son impuestas.

Primer postulado. La fuerza atractiva entre el protón y el electrón, en el caso del átomo de hidrógeno, tiene que ser igual en cada punto de la trayectoria a la fuerza centrífuga que tiende a apartar al electrón y, por consiguiente, hay equilibrio:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \qquad [2]$$

Segundo postulado. BÖHR trataba de deducir la causa de los espectros ópticos en su interpretación del átomo, ya que el espectro es la consecuencia de algo que le ocurre al átomo cuando se le suministra una energía.

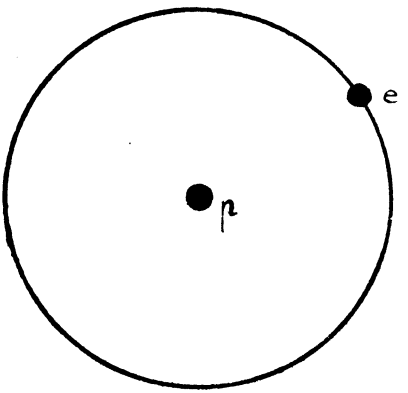


FIG. 6-3. Atomo de hidrógeno.

Ante todo debía pensar cuál es el mecanismo de producción de las radiaciones reflejadas en el espectro, estableciendo una suposición para la formación de las líneas espectrales.

Sea, por ejemplo, el átomo de hidrógeno (Fig. 6-3). El electrón está girando alrededor del núcleo y posee una energía que, en cada

momento, ha de ser igual a la suma de las energías potencial y cinética. Si a este átomo le suministramos una energía externa, hemos de preguntarnos cómo es capaz de tomarla. El electrón, como consecuencia de la acción energética, puede abandonar la órbita en la que está girando, y pasar a otra en la que su energía será mayor, pues se ha separado del núcleo forzando para ello las fuerzas atractivas

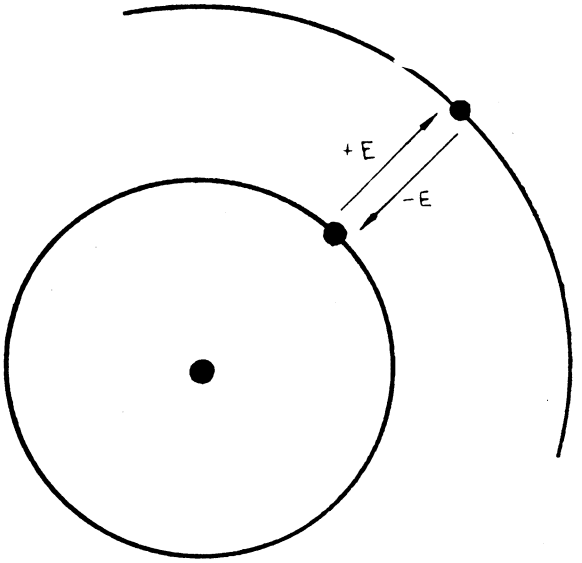


FIG. 6-4. Activación del átomo de hidrógeno.

de Coulomb. Ahora este átomo es rico en energía, está *excitado*. Por esto podemos hablar no de órbitas, sino de estados energéticos.

Ahora bien, todo sistema físico o químico tiende a adoptar un estado de mínima energía potencial, y esto es lo que le ocurre al átomo activado. En el momento en que cesa la causa productora de su activación, espontáneamente el electrón tiende a disminuir su energía, y pasa a una órbita inferior, es decir, a la órbita primitiva (Fig. 6-4), y al hacerlo libera la energía que había adquirido, en forma de radiaciones electromagnéticas.

Es aquí donde interviene la teoría de Planck. Si el átomo pudiera aceptar cualquier cantidad de energía, también podría devolverla en forma de radiación electromagnética, y se obtendrían todas las

frecuencias imaginables. Si esto fuera cierto, cada átomo tomaría una cantidad de energía distinta de los demás y, como se opera con una multitud de átomos, se obtendría un espectro continuo. Por ello, la existencia de niveles energéticos está de acuerdo con las determinadas líneas del espectro.

El segundo postulado dice: **La energía liberada por el salto del electrón es igual a la diferencia de energías existente entre los estados primitivo y activado:**

$$E = E_2 - E_1$$

y como

$$E = h \cdot \nu$$

resulta

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \qquad [3]$$

Tercer postulado. BÖHR se apoya también en las ideas de RUTHERFORD al decir que todo electrón al girar posee energía cinética y, como por estar separado del núcleo posee también energía potencial, la energía total correspondiente a una órbita es igual a la suma de la cinética más la potencial:

$$E_c = \tfrac{1}{2}\, m \cdot v^2$$

$$E_p = \int_0^{\infty} \frac{e^2}{r^2} = -\frac{e^2}{r}$$

$$E_T = \tfrac{1}{2}\, m \cdot v^2 - \frac{e^2}{r} \qquad [4]$$

Cuarto postulado. Considerando los hechos hasta aquí expuestos, se debe admitir que la energía del átomo está cuantizada, es decir, en el átomo los electrones giran según órbitas determinadas con un cierto contenido de energía cada una (Fig. 6-5) y no es posible una órbita cualquiera designada arbitrariamente. La idea de BÖHR es que **hay un conjunto de orbitales cada uno con su energía.** Esta idea está concebida de tal modo que si se le comunica energía al átomo, uno de sus electrones la recibe y, abandonando su órbita, va a ocupar otra de mayor contenido energético. Al desaparecer la causa excitante del electrón, éste cae de nuevo emitiendo ondas electromagnéticas.

La idea genial de BÖHR surge en este momento al responder a la pregunta: ¿Cuáles son las órbitas posibles en los átomos?

Hasta ahora el gran físico danés sólo había ampliado los conoci-

mientos de sus precursores. Aquí es donde aplica por completo a todo lo dicho la reciente teoría de Planck.

Existe una magnitud física muy poco usada a causa de su escaso valor en la Física clásica: la *acción*. Se define en función de otras magnitudes elementales:

$$\text{acción física} = Et = F.\,l.\,t.$$

pero

$$\text{F. t.} = m \cdot v \text{ (impulso mecánico = cantidad de movimiento)}$$

luego,

$$\text{acción física} = Et = F.\,t.\,l. = mvl$$

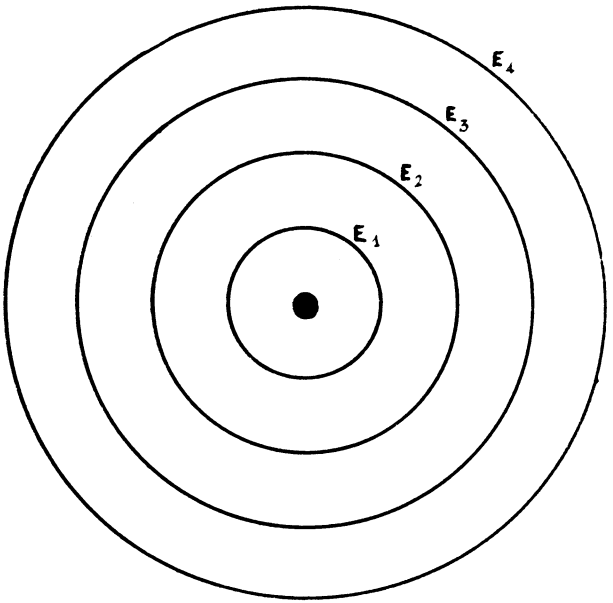


FIG. 6-5. Niveles energéticos.

Hay que admitir que la acción física no puede adoptar cualquier valor, es una magnitud discontinua. Cualquier acción física tiene que ser múltiplo de una cantidad elemental, la más pequeña que puede darse, y que es h:

$$\text{acción física} = nh,$$

siendo n un número positivo y entero.

BÖHR pensó que **sólo pueden existir ciertas órbitas, precisa-**

mente aquellas cuya acción física sea un múltiplo entero de *h*:

$$mvl = nh$$

BÖHR se ve obligado a suponer que las órbitas son circulares:

$$l = 2\pi r$$

y, por tanto:

$$2\pi r \cdot m \cdot v = nh \qquad [5]$$

condición que debe cumplir toda órbita posible.

Con estos cuatro postulados se pueden ya calcular: la energía de cada órbita, la velocidad del electrón y el radio de las órbitas de Böhr. Calculemos el valor del radio de la órbita:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \therefore \frac{r^2}{r} = \frac{e^2}{mv^2} \therefore r = \frac{e^2}{mv^2} \qquad [6]$$

$$2\pi rmv = nh, \qquad [5]$$

y sustituyendo el valor de r hallado en [6]

$$2\pi \frac{e^2}{mv^2} mv = nh \therefore 2\pi \frac{e^2}{v} = nh \therefore v = \frac{2\pi e^2}{nh} \qquad [7]$$

y sustituyendo en [6]:

$$r = \frac{e^2}{mv^2} = \frac{e^2}{m\left(\frac{2\pi e^2}{nh}\right)^2} = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2} = \left[\frac{h^2}{4\pi^2me^2}\right] n^2 \qquad [8]$$

Las magnitudes encerradas en el corchete son conocidas y constantes, por tanto, el valor del radio de la órbita depende sólo de n. El valor más pequeño que puede adoptar el radio será para $n = 1$, luego la órbita más cercana al núcleo tendrá por radio:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2me^2}$$

El resto de las órbitas se hallan dando a n los valores 2, 3, etc.

Para hallar el valor de la energía se sustituyen en la ecuación [4] los valores de r y v obtenidos en [6] y [7]:

$$E_T = \tfrac{1}{2} m \frac{4\pi^2e^4}{n^2h^2} - \frac{e^2}{\frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2}}$$

de donde,

$$E = \left[-\frac{2\pi^2me^4}{h^2}\right] \frac{1}{n^2} \qquad [9]$$

y de la misma forma que en [8], el corchete encierra valores definidos, por lo que la energía depende igualmente de *n*.

De acuerdo con lo dicho, *n* es un número cuyos valores definen el estado del sistema, pues basta darle un valor para que el sistema quede determinado; *n* recibe el nombre de *número cuántico.*

El desarrollo de la teoría de Böhr da una clara imagen del átomo, pero ha de comprobarse realizando alguna medida experimental y comparándola con los cálculos teóricos.

Si se utiliza, por ejemplo, el átomo de hidrógeno, y se mide la frecuencia de las líneas de su espectro, habrá que ver si coinciden con las frecuencias calculadas teóricamente.

En la fórmula [3] podemos despejar la frecuencia:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

y como conocemos los valores de E_2 y E_1, sin más que dar a *n* los valores 2 y 1, respectivamente, hallamos la frecuencia de la radiación emitida en el salto entre las órbitas 2.ª y 1.ª BÖHR realizó este cálculo para todos los saltos posibles, y los resultados concordaban con las medidas experimentales, en el espectro del hidrógeno.

Corrección del átomo de Böhr.

BÖHR sabía que su modelo atómico era demasiado sencillo, desde que enunció su primer postulado, ya que éste exigía que las órbitas fueran elípticas, pues de ser circulares, el electrón iría perdiendo energía paulatinamente hasta precipitarse sobre el núcleo. La órbita circular puede aceptarse como caso límite de la elipse. Sin embargo, no tuvo más remedio que dar un rodeo a este inconveniente y aceptar las órbitas circulares, ya que los postulados de la teoría cuantista de Planck sólo eran aplicables a sistemas de una sola variable, y la elipse presenta dos (sus ejes), mientras que la circunferencia sólo tiene una (el radio).

Para entonces la espectrografía había mejorado sus métodos y aparatos, y los físicos se encontraron con que por cada una de las líneas del espectro de Böhr aparecían una serie de líneas muy próximas entre sí. Este fenómeno se conoció con el nombre de *estructura fina del espectro.*

Sommerfeld. Siguió la línea marcada por BÖHR, pero reformó

la teoría de Planck, haciéndola apta para sistemas de más de una variable y la aplicó al caso de la elipse, llegando a los siguientes resultados:

Semieje mayor

$$a=\frac{h^2}{4\pi^2me^2}n^2 \qquad [10]$$

(obsérvese que el valor del semieje mayor es el del radio de Böhr).

Semieje menor

$$b=a\frac{l}{n} \qquad [11]$$

n es el número cuántico. Pero al adoptar un sistema de dos variables, hacen falta dos números cuánticos para conocer el estado del átomo. Entonces, además de *n, número cuántico principal,* hace falta otro que es el *l,* llamado *número cuántico secundario o azimutal.*

Veíamos que n podía adoptar todos los valores enteros y positivos. Vamos a ver qué valores adopta l. Si $a=0$, resulta $b=0$, es decir, la órbita sería una recta que atravesaría al núcleo. Este valor hay que desecharlo, pues carece de sentido físico. Si $l=n$, $a=b$, es decir, es una circunferencia, caso límite de la elipse.

Según esto, los valores que puede adoptar l son los comprendidos entre 1 y n. Por ejemplo:

$n=1$	$l=1$
$n=2$	$l=1,\ 2$
$n=3$	$l=1,\ 2,\ 3$

y así sucesivamente.

Sin embargo, por razones que pertenecen a los estudios superiores de Química, SOMMERFELD se encontró con que si l adoptaba estos valores, no se había adelantado nada. Aplicó entonces la teoría de la relatividad de Einstein y vio que el problema quedaba resuelto al introducir un factor de corrección en la ecuación [4], con lo cual los valores que debe adoptar l son los comprendidos entre 0 y $(n-1)$:

Así, para

$n=1$	$l=0$
$n=2$	$l=0,\ 1$
$n=3$	$l=0,\ 1,\ 2$
$n=4$	$l=0,\ 1,\ 2,\ 3$

Como la posición de la órbita depende de los números cuánticos, vemos que, cuando $n=1$, sólo hay posibilidad de una órbita, fijada para los valores (1,0) de los dos números cuánticos. Si $n=2$, caben

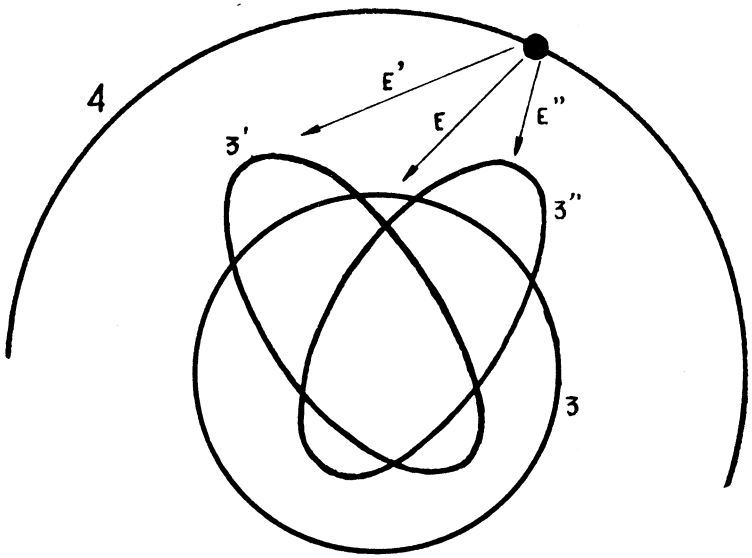


FIG. 6-6. Subniveles energéticos.

dos posibilidades (2,0) y (2,1), para $n=3$, (3,0), (3,1) y (3,2). Es decir, pueden existir tantas órbitas en cada nivel energético como indique el número n.

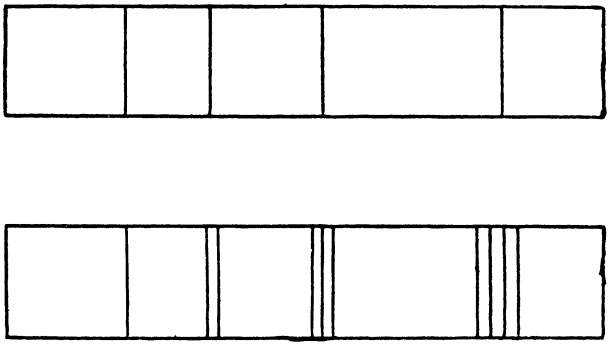


FIG. 6-7. Espectros de Böhr y Sommerfeld.

Según BÖHR en cada nivel energético sólo hay una órbita. Ahora vemos que esto sólo es cierto para $n=1$, que es el caso del único electrón del hidrógeno, razón por la cual las experiencias que realizó con dicho elemento estaban de acuerdo con su teoría.

Pero si en cada nivel hay varias órbitas, a cada una de ellas corresponde una energía y hemos de hablar de subniveles energéticos, cuyos valores serán muy parecidos entre sí para un mismo valor de n. Cuando un electrón salta desde un nivel superior, por ejemplo, $n=4$, a otro inferior, $n=3$, puede caer en cualquiera de las tres órbitas que hay en este nivel; al caer en cada una de ellas desprenderá una cantidad distinta de energía (Fig. 6-6). Así queda explicada la *estructura fina del espectro* (Fig. 6-7).

Efecto Zeeman.

ZEEMAN, físico holandés, observó el siguiente fenómeno: Cuando producimos el espectro de una sustancia, que está siendo sometida simultáneamente al efecto de un campo magnético, cada línea se des-

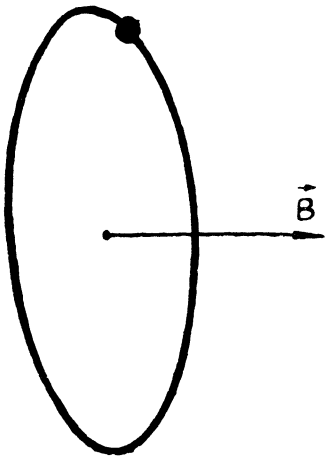


FIG. 6-8. Campo magnético creado por el electrón.

dobla en otras varias. En el caso de BÖHR, ocurría que el pequeño poder dispersivo de los espectros no hacía aparecer unas líneas que realmente *existían*. Sin embargo, este caso es distinto, ahora ocurre que cada línea se desdobla, por efecto del campo magnético, en otras

líneas que *antes no existían.* Este fenómeno se conoce con el nombre de *Efecto Zeeman.*

Un electrón que gira en una órbita elíptica se comporta como una corriente eléctrica circular, es como si hubiera un conductor por el que circula un solo electrón.

Una corriente circular crea un campo magnético. Lo mismo ocurre en el átomo, siendo la dirección del vector campo magnético perpendicular al plano de la órbita (Fig. 6-8) y el sentido puede hallarse por cualquiera de las reglas del electromagnetismo (regla de la mano izquierda, regla del sacacorchos, etc.).

Si el electrón, al moverse, crea una corriente eléctrica, está claro que se comporte como un pequeño imán. Si este imán se introduce

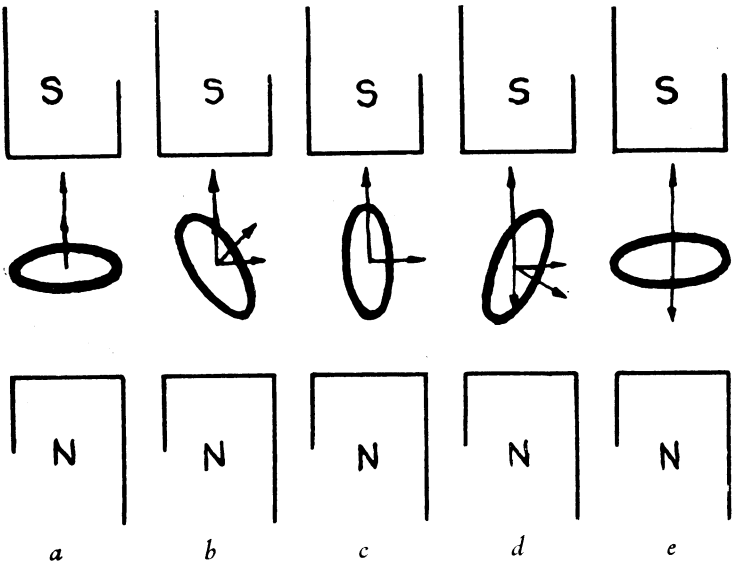


FIG. 6-9. Campos magnéticos resultantes según las distintas posiciones de la órbita.

dentro de un campo magnético más potente, la energía que posee el electrón se verá modificada por la mayor fuerza del otro campo. La energía perdida por el átomo no puede, al igual que en los casos anteriores, adoptar cualquier valor, también está cuantizada. Surge la necesidad de un nuevo número cuántico que llamaremos *m, número cuántico magnético.*

La energía que posee la órbita, sometida a la acción del campo

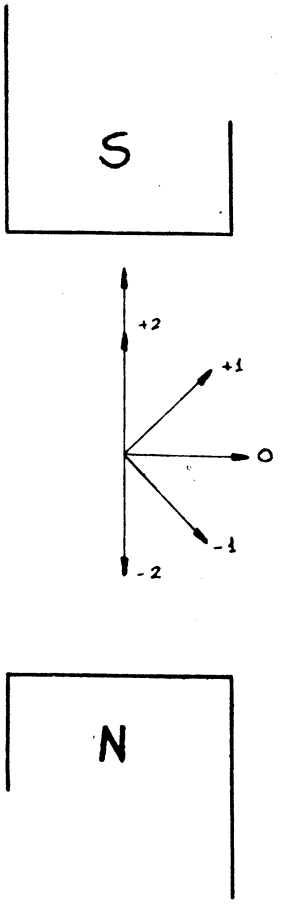


FIG. 6-9 bis. Valores del número cuántico magnético.

magnético, dependerá de la orientación que adopte dentro de éste. Cuando el vector campo magnético del electrón está en la misma dirección y sentido que el del campo principal, ambos se suman y la componente es máxima (Fig. 6-9, *a*), si son perpendiculares el efecto es nulo (Fig. 6-9, *c*), será mínimo cuando el vector correspondiente a la órbita tenga la misma dirección y sentido contrario (Fig. 6-9, *e*), existiendo posiciones intermedias (Fig. 6-9, *b* y *d*).

Como la energía está cuantizada, el número cuántico magnéti-

co m sólo puede adoptar ciertos valores, que son los comprendidos entre $\pm l$; por ejemplo,

$$l=1 \begin{cases} m=1 \\ m=0 \\ m=-1 \end{cases}$$

$$l=2 \begin{cases} m=2 \\ m=1 \\ m=0 \\ m=-1 \\ m=-2 \end{cases}$$

estos valores pueden comprenderse a la vista de la figura 6-9 bis.

La introducción del número cuántico m explica por completo el efecto Zeeman.

Efecto Zeeman anómalo.

Aún aparecieron otras líneas que había que explicar. Los espectroscopistas descubrieron que cada una de las líneas del efecto Zeeman podía desdoblarse en otras dos. Fue esto lo que se llamó *efecto Zeeman anómalo.*

La clave de este hecho la dieron ULENBECK y GOLDSMITH al darse cuenta de que el electrón estaba siendo considerado como un punto geométrico, sin dimensiones, cuando en realidad debe ser considerado como una esfera material. Con esto aparece un nuevo grado de libertad para el electrón: posee movimiento de rotación, puede girar sobre sí mismo y puede hacerlo en dos sentidos (Fig. 6-10).

Aparte del campo magnético creado por el movimiento de tras-

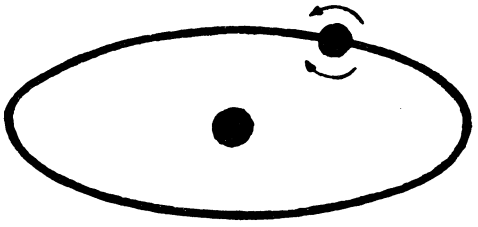


FIG. 6-10. Movimiento de giro del electrón.

lación, hay otro creado por la rotación. Luego el momento magnético del electrón depende de estos dos (Fig. 6-11).

Para significar este hecho hubo que introducir un cuarto, y último, número cuántico: el *s* o *spin* (giro) cuyos valores pueden ser $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

Queda, pues, el electrón como una partícula que tiene cuatro grados de libertad, representados por los cuatro números cuánticos;

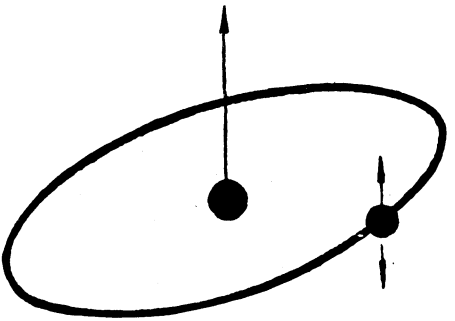


FIG. 6-11. Campo magnético total del electrón.

tres de ellos definen su posición en el espacio, y el cuarto determina el giro sobre sí mismo.

Los electrones pertenecientes a un átomo habrán de ser estudiados en función de la magnitud de estos cuatro números cuánticos.

Principio de exclusión de Pauli

Hasta ahora se han descubierto los cuatros números cuánticos —*n*, *l*, *m* y *s*—con los que se pueden precisar los estados de movimiento y energía de los electrones dentro del átomo. Pero con sólo los números cuánticos no quedan explicadas por completo las líneas de los espectros.

Cuando un electrón salta de una órbita externa a otra más interna, tenderá a que ésta sea la de mínima energía potencial, es decir, aquella en que $n=1$. Todos los electrones de un átomo tenderán a situarse en la órbita de menor energía potencial, pero entonces en los espectros sólo aparecerían líneas correspondientes a saltos realizados desde todas las órbitas a la más interna, y esto no es lo que sucede en la realidad.

Hay que admitir que en cada nivel energético sólo cabe un número limitado de electrones, con el cual quedan saturados. Experimentalmente se demuestra que dos electrones de un mismo átomo no pueden tener iguales los cuatro números cuánticos. Esta generalización se conoce con el nombre de *Principio de exclusión de Pauli* y equivale a afirmar que, dentro de un átomo, cada electrón difiere de todos los demás en su contenido de energía. Esta diferencia será mínima entre dos electrones que sólo tengan distinto el número *s,* algo mayor si se diferencian en los *s* y *m,* al distinguirse en tres números, *l, m* y *s,* es aún mayor, pero relativamente pequeña y, por último, será grande si tienen distinto el número cuántico principal *n.*

Pese a no tener fundamento matemático, el principio de Pauli se mantiene porque explica completamente la realidad de los hechos.

Distribución de los electrones en los niveles de energía.

Esta distribución o estructura electrónica de los átomos podemos estudiarla a partir de los datos conocidos, es decir, los números cuánticos y el principio de exclusión de Pauli.

Siendo así que el número cuántico principal *n* puede adoptar valores indefinidamente, siempre que sean números enteros y positivos, el número de órbitas posibles es también indefinido. Para distinguir entre ese cúmulo de posibilidades se define como *estado fundamental* aquel en el que los electrones ocupan las posiciones de menor energía, y todas las demás posibilidades corresponden a los *estados activados.*

El número de electrones que cabe en cada nivel de energía depende del valor de los números cuánticos. Para mejor comprender el sistema conviene realizar el cálculo prácticamente.

Veamos las posibilidades que se ofrecen para cada valor del número cuántico principal:

$$n=1 \qquad l=0 \qquad m=0 \qquad \begin{cases} s=+\frac{1}{2} & (1,\ 0,\ 0,\ \frac{1}{2}) \\ s=-\frac{1}{2} & (1,\ 0,\ 0,\ -\frac{1}{2}) \end{cases}$$

Si *n* es 1, *l* sólo puede valer 0, al igual que *m;* sólo hay una posibilidad para los tres primeros números cuánticos, el cuarto, *s* puede adoptar dos valores. Para que se cumpla el principio de Pauli,

en este nivel sólo caben dos electrones. Los cuatro números cuánticos que definen cada electrón suelen representarse entre paréntesis, y para los dos del primer nivel se escribe (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$) y (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$).

$$
n=2 \begin{cases} l=0 \quad m=0 \begin{cases} s=\ \frac{1}{2} & (2,\ 0,\ 0,\ \frac{1}{2}) \\ s=-\frac{1}{2} & (2,\ 0,\ 0,\ -\frac{1}{2}) \end{cases} \\ l=1 \begin{cases} m=1 \begin{cases} s=\ \frac{1}{2} & (2,\ 1,\ 1,\ \frac{1}{2}) \\ s=-\frac{1}{2} & (2,\ 1,\ 1,\ -\frac{1}{2}) \end{cases} \\ m=0 \begin{cases} s=\ \frac{1}{2} & (2,\ 1,\ 0,\ \frac{1}{2}) \\ s=-\frac{1}{2} & (2,\ 1,\ 0,\ -\frac{1}{2}) \end{cases} \\ m=-1 \begin{cases} s=\ \frac{1}{2} & (2,\ 1,\ -1,\ \frac{1}{2}) \\ s=-\frac{1}{2} & (2,\ 1,\ -1,\ -\frac{1}{2}) \end{cases} \end{cases} \end{cases}
$$

Ténganse en cuenta las reglas prácticas que se deducen de las definiciones de los números cuánticos.

Para simplificar la nomenclatura se siguen dos reglas:

a) El número cuántico principal se representa por las letras K, L, M, N, O, P, Q, etc., o bien por los números de orden 1, 2, 3, etc.

b) El número cuántico azimutal, *l*, se representa por las letras s, p, d y f, respectivamente, para $l=0$, 1, 2, 3.

Mediante el cálculo expuesto se demuestra que el número de electrones que cabe en cada nivel de energía responde a la fórmula $2x^2$, en la que x es el valor del número n. En los subniveles de energía caben los siguientes electrones:

2 en el *s*
6 " " *p*
10 " " *d*
14 " " *f*

Para escribir la estructura electrónica de un átomo se siguen los siguientes pasos:

a) Se sitúa el número o letra que represente el nivel de energía.

b) A continuación, la letra que indica el subnivel energético.

c) El número de electrones que existe en el subnivel se coloca como exponente de la letra que lo representa.

Ejemplos: $1s^2\ 2s^2\ p^3$, en el átomo representado por esta estructura hay dos electrones en el subnivel *s* del primer nivel energético; en el segundo nivel existen dos electrones en el subnivel *s* y tres en el *p*.

La estructura más estable de un átomo, de entre las muchas po-

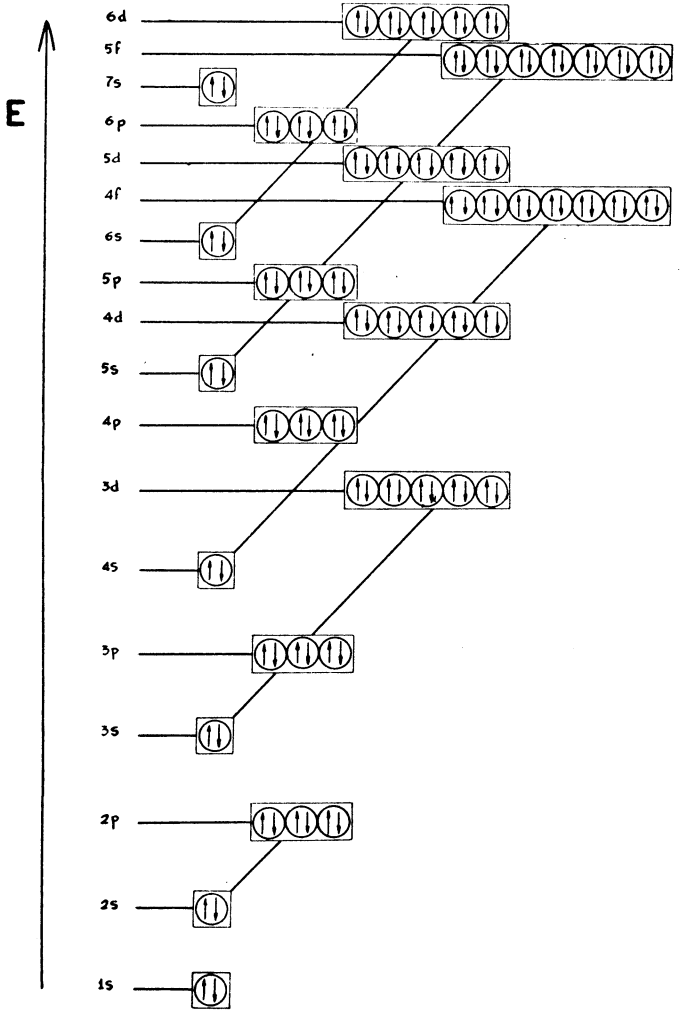


FIG. 6-12. Variación de la energía en los subniveles de un átomo.

sibles, es la que corresponde al estado fundamental, en el que están ocupadas las posiciones de menor energía. Hace falta conocer el orden en que varía el contenido energético de los distintos niveles y subniveles. Esta cuestión queda suficientemente aclarada en la figura 6-12, en la que se sitúan todos los subniveles en orden creciente de energía. Dentro del rectángulo con que se representa cada subnivel, van indicados con círculos las posibilidades de existencia de orbitales, atendiendo al número cuántico *m*. Dentro de cada círculo figuran, representados con líneas verticales, los dos electrones, que, con número *s* contrario, pueden caber en cada orbital.

La estructura electrónica se determina, pues, mediante cuatro importantes elementos de juicio:

a) Orbitales posibles.
b) Principio de exclusión de Pauli.
c) Número de electrones de cada orbital.
d) Orden de energía.

El estudio de la estructura de los átomos se completa en el capítulo próximo, al relacionarlo con el sistema periódico de los elementos.

Conviene dejar indicado que la teoría de Böhr corregida no aclara todas las cuestiones referentes al átomo, sistema aún más complejo en la realidad. Los más modernos estudios sobre el átomo se han desarrollado, y se desarrollan actualmente, tomando como base las teorías relativistas de la mecánica cuántica.

CAPITULO VII

CLASIFICACION PERIODICA DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS

Antecedentes históricos.

El orden y la sistematización son necesarios en todos los órdenes de la vida, tanto más en las Ciencias, y de entre ellas en la Química, donde la acumulación de leyes, hechos experimentales, hipótesis y toda clase de investigaciones en general, serían imposibles sin aquilatar al máximo la ordenación de los datos conocidos.

El fundamento de la Química lo constituye el estudio de los elementos; una vez conocida su constitución, y como consecuencia de ella, es necesaria una clasificación.

Los primeros intentos de establecer una ordenación de los elementos tuvieron lugar en los principios del siglo XIX, cuando aún era muy escaso el número de los elementos conocidos, muy imprecisos los pesos atómicos determinados y pocas las propiedades físicas y químicas halladas.

La hipótesis de Dalton no decía nada acerca de una clasificación, pero sugirió a los científicos la creencia de que sería lógica una relación entre los átomos de los distintos elementos.

A la primera conclusión de cierta importancia llegó DÖBEREINER, en el año 1817, cuando intuyó la existencia de sus famosas *tríadas*. Estas tríadas son grupos de tres elementos cuyas propiedades son muy parecidas, presentando la característica de que el peso atómico del elemento central es la media aritmética aproximada de los pesos atómicos de los elementos extremos.

Estos grupos no tienen relación unos con otros, por lo que la ordenación resultó sumamente incompleta.

La tabla 7-I resume los resultados de las ideas de DÖBEREINER.

En 1862 aparece por primera vez una repetición periódica de las propiedades de los elementos químicos, merced a la original clasi-

TABLA 7 - I

Tríadas de Döbereiner

Elemento	Peso atómico	Elemento	Peso atómico	Elemento	Peso atómico	Elemento	Peso atómico
Azufre	32,066	Cloro	35,46	Potasio	39,10	Calcio	40,08
Selenio	78,96	Bromo	79,92	Rubidio	85,48	Estroncio	87,63
Teluro	127,61	Yodo	126,92	Cesio	132,91	Bario	137,36
MEDIA: 79,688		MEDIA: 81,19		MEDIA: 86		MEDIA: 88,72	

ficación propuesta por CHANCOURTOIS, a la que denominó *hélice* o *caracol telúrico* (Fig. 7-1). Consiste en un cilindro en el cual trazó

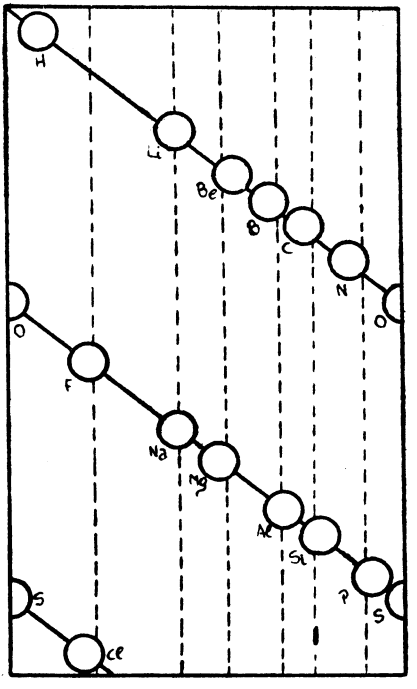


FIG. 7-1. Caracol telúrico de Chancourtois.

CHANCOURTOIS una hélice que recorre toda la superficie, formando un ángulo de 45 grados con las bases. Sobre la generatriz colocó los pesos atómicos de los elementos, transportándolos después sobre la hélice. Como puede observarse, si se trazan líneas verticales sobre la superficie del cilindro, los puntos de corte de cada una de ellas con la hélice están ocupados por elementos de propiedades similares. Si se recorre toda la hélice, *periódicamente* van apareciendo elementos cuyas propiedades físicas y químicas son muy parecidas, y cuyos pesos atómicos están colocados en orden creciente.

Muy importante fue la ordenación propuesta en 1868 por NEWLANDS, al enunciar su *Ley de las octavas,* el intento que más se aproxima a la clasificación moderna de los elementos. La ley de las octavas dice que **si se colocan todos los elementos en orden creciente de pesos atómicos, después de cada siete elementos aparece un octavo cuyas propiedades son semejantes a las del primero.** La tabla 7-II es la expresión de la clasificación de Newlands.

TABLA 7 - II

Ley de las octavas de Newlands

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	← hasta 17 elementos →				Br

Según la clasificación periódica moderna, en la tabla de Newlands, llega un momento en que, en lugar de un intervalo de siete elementos, aparecen diecisiete, lo cual no es óbice para que el espíritu de la ley de las octavas prevalezca.

Durante algún tiempo las teorías de Newlands no tuvieron éxito porque algunos elementos no eran conocidos, y el hueco que debían ocupar era cubierto por el siguiente, quedando todos los elementos corridos varios lugares, con lo cual no se cumplía la ley.

Por vez primera hace aparecer NEWLANDS a los elementos ordenados en *grupos* o *familias* (líneas verticales) y *periodos* (líneas horizontales) de una manera sistemática.

Sistema periódico moderno.

Fue realizado por MEYER y MENDELEJEFF, simultáneamente, pero por separado, basándose MEYER en las propiedades físicas, y MENDELEJEFF, en las propiedades químicas. Ambas clasificaciones son prácticamente iguales, constituyendo el fundamento de la que se usa hoy día, con algunas modificaciones que no han afectado de forma importante al fondo original.

Los trabajos de MEYER y MENDELEJEFF fueron publicados en 1869, fecha que por sí sola proclama el mérito y la clarividencia de estos hombres que, con tan asombrosa escasez de medios y de conocimientos, llegaron a conclusiones que casi un siglo más tarde no han podido ser rebatidas, hasta tal punto, que los ligeros defectos que en ellas se aprecian no han sido aún solucionados.

La tabla original de Meyer (Fig. 7-2) presenta en forma vertical a los elementos que en los sistemas periódicos modernos aparecen formando las líneas horizontales o periodos.

La base de la periodicidad estriba en que los elementos de un grupo o familia, es decir, aquellos cuyas propiedades son semejantes, se corresponden en los sucesivos periodos.

En la primera clasificación periódica, MENDELEJEFF hace gala de una visión casi profética al no dudar de la existencia de elementos entonces desconocidos, para los que dejó hueco en su tabla, anticipando sus propiedades con genial aproximación.

El descubrimiento del helio fue una contrariedad para MENDELEJEFF, ya que no tenía lugar en su tabla. Sin embargo, este descubrimiento fue una brillante demostración, pues hizo aparecer el grupo de los gases nobles, número cero de la tabla.

El *sistema periódico corto* (Fig. 7-3) se compone de ocho grupos, de los cuales el VIII recoge las llamadas tríadas, Fe-Co-Ni, Ru-Rh-Pd y Os-Ir-Pt. Presenta el inconveniente de que el parecido entre las propiedades de todos los elementos de un mismo grupo es muy relativo, más bien dentro de cada grupo se aprecian dos clases de propiedades. Por ejemplo, en el grupo V son muy parecidos, por una parte, N, P, As, Sb y Bi, y por otra, V, Nb y Ta.

WERNER y PANETH realizaron el *sistema periódico largo,* en el que ya no aparece aquel inconveniente (Fig. 7-4). En éste, los elementos están dispuestos en siete periodos horizontales y dieciocho grupos verticales. Este sistema es el más usado hoy día.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B=11,0	Al=27,3				In=113,4		Tl=202,7
	C=11,97	Si=28				Sn=117,8		Pb=206,4
			Ti=48		Zr= 89,7			
	N=14,01	P=30,9		As=74,9		Sb=122,1		Bi=207,5
			V=51,2		Nb= 93,7		Ta=182,2	
	O=15,96	S=31,98		Se=78		Te=128		
			Cr=52,4		Mo= 95,6		W=183,5	
	F=19,1	Cl=35,38		Br=79,75		I=126,5		
			Mn=54,8		Ru=103,5		Os=198,6	
			Fe=55,9		Rh=104,1		Ir=196,7	
			Co=Ni=58,6		Pd=106,2		Pt=196,7	
Li=7,01	Na=22,99	K=39,04		Rb=85,2		Cs=132,7		
			Cu=63,3		Ag=107,66		Au=196,2	
Be=9,3	Mg=23,9	Ca=39,9		Sr=87,0		Ba=136,8		
			Zn=64,9		Cd=111,6		Hg=199,8	

FIG. 7-2. Sistema periódico original de Meyer.

SISTEMA PERIODICO CORTO

Periodo	GRUPO									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1 H 1,0080									2 He 4,003
II	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00			10 Ne 20,183
III	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457			18 A 39,944
	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69
IV	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916			36 Kr 83,7
	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,02	46 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 98,91	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7
V	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92			54 Xe 131,3
	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23
VI	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At 218			86 Rn 222
VII	87 Fr	88 Ra 226,05	89 Ac 227	104	105	106	107	108	109	110

Lantánidos ...	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm (147)	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tm 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
Actínidos	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,7	93 Np 237,08	94 Pu 239,08	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 243	98 Cf 244	99 Es 246	100 Fm 248	101 Mv 250	102 No 254	103 Lw 257

FIG. 7-3. Sistema periódico corto.

SISTEMA PERIODICO LARGO

Periodo	GRUPOS																	
	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1 H																		2 He
II	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
III	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A
IV	19 K	20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
V	37 Rb	38 Sr	39 Y		40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
VI	55 Cs	56 Ba	57 La	(1)	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
VII	87 Fr	88 Ra	89 Ac	(2)															

TIERRAS RARAS

(1) Lantánidos.	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
(2) Actínidos...	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Mv	102 No	103 Lw

FIG. 7-4. Sistema periódico largo.

Los principales defectos observados en la tabla periódica son los siguientes:

a) No hay lugar definido para el hidrógeno, apareciendo según los diferentes autores en el grupo 1, en el 18 o bien en la zona central, sin situación concreta.

b) El orden de pesos atómicos crecientes deja de cumplirse en cuatro ocasiones, el argón es más pesado que el potasio, el cobalto que el níquel, el teluro que el yodo y el torio que el protactinio.

Sin embargo, sí se respeta el orden creciente de números atómicos, y dado que éstos tienen mucha más significación que los pesos, esta anomalía no tiene importancia.

c) No quedan claramente separados los metales de los no metales. Los metales quedan hacia la izquierda y los no metales hacia

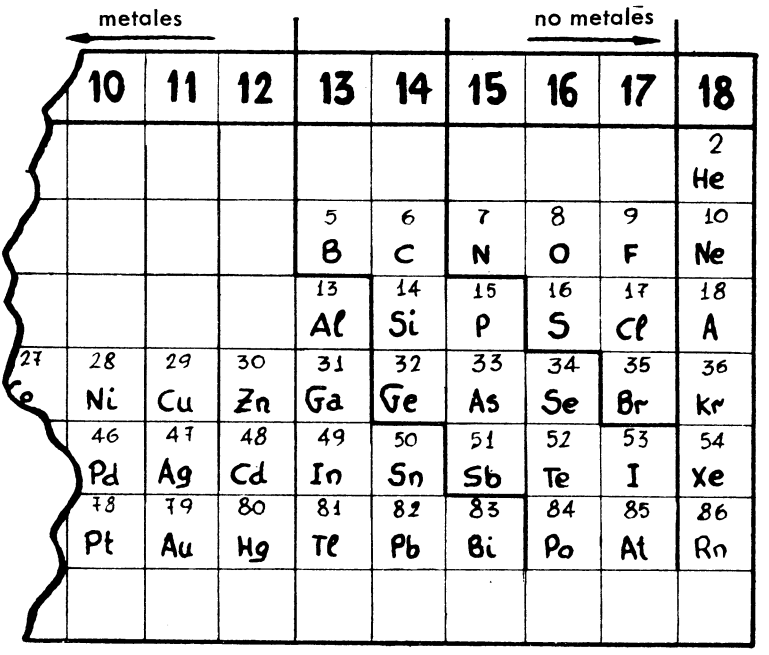


FIG. 7-5. Variación del carácter metálico.

la derecha, pero existen algunos elementos que pueden presentarse en las dos formas. De una manera aproximada, la figura 7-5 muestra cómo pueden delimitarse estas situaciones.

d) Los elementos llamados *tierras raras* (lantánidos y actínidos) no tienen lugar dentro del sistema periódico.

e) La distribución de los electrones no queda exactamente reflejada en todos los casos.

En el sistema periódico pueden distinguirse tres clases de elementos:

a) Elementos principales. Son los más característicos y de pro-

piedades definidas e invariables. Ocupan los grupos 1 y 2, y los comprendidos del 13 al 18.

b) Elementos de transición. Sus propiedades, y sobre todo la valencia química, son variables. Ocupan los grupos 3 al 12.

c) Elementos de transición interna. No tienen lugar en el sistema periódico (son las tierras raras), aunque se los considera incluidos a los lantánidos en el lugar del lantano (elemento 57) y a los actínidos en el lugar del actinio (elemento 89).

Relación entre la estructura electrónica de los elementos y su situación en la tabla periódica.

En el sistema periódico los elementos quedan clasificados según el orden creciente de números atómicos, asignándoseles un número atómico que representa el número de protones del núcleo del átomo y, por tanto, el de electrones de la corteza electrónica.

Quiere esto decir que cada elemento posee un electrón y un protón más que el que le antecede. Se da la circunstancia de que la estructura electrónica del átomo de un elemento es exactamente igual que la del elemento anterior, diferenciándose únicamente en el último electrón. Por ejemplo, el átomo del elemento número 13 tendrá los doce primeros electrones colocados igual que los del elemento 12, constituyendo la única diferencia el electrón número 13.

A este electrón que hace que un elemento tenga su estructura electrónica distinta del anterior, se le llama *electrón diferenciador.* Es muy importante conocer de antemano la clase de electrón diferenciador de cada tipo de elementos, a la hora de confeccionar sus correspondientes estructuras electrónicas.

Para conocer el número de capas electrónicas o niveles energéticos que ocuparán en el estado fundamental los electrones de un átomo, basta ver en qué periodo de la tabla se encuentra el elemento en cuestión, pues el número de orden del periodo da el número de capas electrónicas del átomo. Así, el potasio, que se encuentra en el IV periodo, posee cuatro capas de electrones.

Se ha visto cómo en el sistema periódico cabe distinguir tres clases de elementos: principales, de transición y de transición interna. Entre los elementos que hemos dado en llamar «principales», se puede a su vez distinguir entre los que ocupan las dos primeras co-

lumnas, grupos 1 y 2, y los que ocupan las seis últimas, grupos 13 al 18.

Los electrones diferenciadores son distintos para cada clase de elementos, según el siguiente orden:

a) Elementos principales, grupos 1 y 2: El electrón diferenciador se sitúa en el subnivel *s* de la última capa, que en el potasio será la cuarta.

b) Elementos principales, grupos 13 al 18: El electrón diferenciador se coloca en el subnivel *p* de la última capa.

c) Elementos de transición: Electrón diferenciador en el subnivel *d* de la capa anteúltima.

d) Elementos de transición interna: El electrón diferenciador se sitúa en el subnivel *f* de la capa antepenúltima.

Para construir la estructura electrónica de un elemento cualquiera, deben tenerse en cuenta los siguientes pasos:

a) Averiguar el número de electrones del átomo, indicado por el número atómico del elemento.

b) Hallar el número de capas en que se distribuyen estos electrones, mediante el número del periodo en que se encuentre.

c) Colocar los electrones de forma que se vayan llenando los subniveles en el orden creciente de energías que se les asigna en la figura 6-12.

El átomo de hidrógeno posee un solo electrón, que se sitúa en el lugar de menor energía potencial: Capa 1, subnivel *s*.

El de helio tiene dos electrones, el primero de ellos se coloca como el del hidrógeno, el segundo cabe aún en el subnivel *s* de la capa 1 (naturalmente, estos dos electrones han de tener el *spin* contrario).

En el caso del litio, tres electrones, el subnivel 1*s* está ya ocupado y el tercer electrón ha de alojarse en el de menor energía de los que quedan libres, es decir en el 2*s*; en el mismo subnivel se coloca el cuarto electrón del berilo.

El quinto electrón del boro entra en el subnivel 2*p*, lo mismo que los electrones diferenciadores de los elementos 6 al 10.

Con estos criterios es fácil construir las estructuras electrónicas de todos los elementos, que se encuentran reunidas en la tabla 7-III.

La escasa diferencia de energías existente entre algunos pares de subniveles energéticos hace que en algunos elementos se produzca

TABLA 7 - III

Estructura electrónica de los elementos

Símbolo	Núm. atómico	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6																
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
A	18	2	2	6	2	6														
K	19	2	2	6	2	6		1												
Ca	20	2	2	6	2	6		2												
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2												
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
V	23	2	2	6	2	6	3	2												
Cr*	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu*	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6											
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
Nb*	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
Mo*	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
Tc*	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
Ru*	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh*	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
Pd*	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Ag*	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
In*	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							

Símbolo	Núm. atómico	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
Ce*	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
Pr*	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
Nd*	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
Pm*	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
Sm*	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
Eu*	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
Gd*	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
Tb*	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
Dy*	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
Ho*	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
Er*	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
Tm*	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
Yb*	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
Lu*	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir*	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9						
Pt*	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
Au*	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
Th*	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
Pa*	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
U*	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
Np*	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2
Pu*	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1		2
Am*	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1		2
Cm*	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
Bk*	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
Cf*	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1		2
Es*	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1		2
Fm*	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1		2
Mv*	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1		2
No*	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1		2
Lw*	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

un salto de uno o varios electrones desde el subnivel que debería corresponderles a otro energéticamente muy cercano. Los elementos que presentan esta característica están marcados en la tabla 7-III con un asterisco.

Dentro de cada subnivel, los electrones se distribuyen en orbitales en cada uno de los cuales caben dos electrones siempre que tengan el *spin* contrario, sin embargo, los electrones no "esperan" a que se llene un orbital para empezar a rellenar otro; por el *Principio de la máxima multiplicidad* **los electrones se disponen en los orbitales de forma que el desapareamiento sea máximo.** Por ejemplo, en un subnivel *p* cualquiera, caben seis electrones que se disponen en tres orbitales; pues bien, si en este subnivel hay tres electrones *p,* cada uno se sitúa en un orbital, si hay cuatro, dos se colocan juntos en un orbital y los otros por separado en los dos orbitales restantes. Nunca se colocarán dos juntos, en el primer caso, ni en dos parejas en el segundo.

Relación entre estructura electrónica y propiedades; consideraciones generales.

Cada átomo tiene una estructura electrónica distinta de la de los demás átomos, y su conocimiento es fundamental para determinar las propiedades físicas y químicas de los elementos, así como de las fuerzas de enlace con que se unen átomos de diferentes elementos.

Está probado de forma indiscutible que la causa de la inmensa mayoría de las propiedades de un elemento estriba en la configuración electrónica de la *capa externa* de sus átomos.

Como puede verse, por observación de la estructura electrónica de todos los elementos, en la capa externa el máximo de electrones que se encuentra es de ocho para los gases nobles. También se aprecia que todos los elementos de un mismo grupo o familia poseen idéntica configuración electrónica externa.

En el grupo de los gases nobles, esta configuración externa es siempre s^2p^6, ocho electrones, cifra máxima para esta última capa. Por otra parte, los gases nobles tienen un escaso interés desde el punto de vista químico, debido a su gran inercia para reaccionar, nunca forman combinaciones de una manera espontánea y es muy difícil hacerlos reaccionar en el laboratorio. Esta inercia, por la cual reciben también el nombre de gases inertes, hay que buscarla en

razón de su configuración electrónica externa, concluyendo que la energía potencial de los elementos que la alcanzan es muy pequeña y hace falta darles mucha energía para hacerles salir de su estado inerte.

Todos los sistemas materiales tienden a adoptar el estado de mínima energía potencial. Los átomos tenderán a adoptar la configuración electrónica que les confiera la menor energía, es decir, la configuración de gas noble. Si un elemento posee menos de cuatro electrones en su capa externa "procura" perderlos, con lo cual la capa externa será la anterior, que está completa. Si tiene más de cuatro tiende a ganar los que le faltan para llegar a ocho, completando así la capa externa. Cuando un elemento tiene cuatro electrones en su capa externa, le será lo mismo ganar cuatro que perder los que tiene.

Con esas consideraciones se modifica el concepto clásico de valencia, poniéndolo ahora en función de estos intercambios de electrones externos. La *valencia electroquímica* se define como **la tendencia o capacidad de un átomo para ceder o captar electrones.** Si la tendencia es a perder electrones, el elemento es un metal, en caso contrario es un no metal. Cuando la ganancia o cesión tienen las mismas probabilidades y el elemento puede actuar de ambas formas, recibe el nombre de anfótero.

Los elementos de transición presentan la característica de tener una gran variabilidad de valencia, debido a que la energía de los electrones *s* de la última capa es muy parecida a la de los *d* de la anterior. En general, son metálicos, tienden a perder electrones, pudiendo perder todos los *s* y *d* externos. Por ejemplo, el manganeso, cuya configuración externa es $4s^2 3d^5$, puede funcionar con valencias 2, 3, 4 y 7 por pérdida del correspondiente número de electrones.

Formación de iones. Potencial de ionización. Afinidad electrónica.

Un ion es un átomo que ha tomado carga positiva o negativa por pérdida o ganancia de electrones, respectivamente. Como se toma al electrón por unidad de carga, el número de cargas de un ion es siempre entero.

La formación de iones se reduce a dos casos:

$$X + ne \longrightarrow X^{-n}$$
$$X \longrightarrow X^{+n} + ne$$

Interesa conocer la tendencia relativa que tienen los átomos a convertirse en iones, lo cual puede saberse por la energía liberada o absorbida en el proceso de formación.

Iones positivos. Sea el caso general

$$X \longrightarrow X^+ + 1e - I$$

Para convertir un átomo en un ion monopositivo hay que dar la energía suficiente para compensar la fuerza con que el electrón está unido al átomo. El proceso es endotérmico. La energía necesaria para quitarle un electrón a un átomo se llama *Potencial de ionización, I,* que será primero, segundo, tercero, etc., si se trata de quitar el primero, segundo, tercero, etc., electrón del átomo. Teóricamente se pueden quitar, uno a uno, todos los electrones hasta dejar solo el núcleo del átomo.

Una propiedad de un átomo interesa poco si no se la relaciona con la misma propiedad en los demás átomos. Ahora es interesante comparar los potenciales de ionización de todos los elementos. Dentro de un grupo del sistema periódico, por ejemplo, en el de los alcalinos, tabla 7-IV:

TABLA 7 - IV

Grupo de los alcalinos	I (en electrón-volts)
Li	5,36
Na	5,12
K	4,32
Rb	4,16
Cs	3,87

el valor del potencial de ionización disminuye a medida que se avanza en el grupo. La estructura electrónica externa es la misma en todos ellos. Cada elemento del grupo se diferencia del anterior en tener una capa más, con lo que el electrón más externo está más lejos del núcleo y, por tanto, menos atraído electrostáticamente por éste, a causa de lo cual hace falta menos energía para desplazarlo. Los alcalinos poseen un solo electrón en la capa externa y tienen mucha tendencia a perderlo, siendo necesaria solamente una pequeña cantidad de energía.

En el grupo de los halógenos, tabla 7-V, la energía disminuye de

TABLA 7 - V

Grupo de los halógenos	I (en electrón-volts)
F	17,34
Cl	12,95
Br	11,80
I	10,60

arriba abajo por las mismas razones, pero los valores de la energía son mucho mayores, pues en la capa externa tienen los halógenos siete electrones y tienden a ganar el octavo; por ello la pérdida de un electrón los aleja de la estabilidad y hay que emplear más energía para quitárselo.

En el caso de un periodo, tabla 7-VI, en conjunto los valores aumentan de izquierda a derecha. Cada elemento se diferencia del anterior en tener un electrón más en su capa externa y un protón más en el núcleo, siendo el número de capas electrónicas igual para todos ellos, por estar en el mismo periodo. Las fuerzas atractivas entre el núcleo y los electrones externos, aumentan de izquierda a derecha y por ello va siendo necesaria más energía para arrancar el electrón, conforme se avanza hacia la derecha.

TABLA 7 - VI

Periodo II	I (en electrón-volts)
Li	5,36
Be	9,28
B	8,26
C	11,22
N	14,48
O	13,55
F	17,34
Ne	21,45

Resumiendo los factores de conjunto de grupos y periodos, el potencial de ionización aumenta de abajo arriba y de izquierda a derecha. En la parte superior derecha del sistema periódico se encuentran los elementos que menos tendencia tienen a perder electro-

nes. En el ángulo inferior izquierda están los que lo ceden con mayor facilidad.

Iones negativos. El proceso de formación es el siguiente:

$$X + 1e \longrightarrow X^- + E$$

y en él se libera energía, pues el electrón se une al átomo por fuerzas atractivas. Esta energía recibe el nombre de *Afinidad electrónica, E.*

Dentro del grupo de los halógenos, tabla 7-VII, la ganancia de

TABLA 7 - VII

Grupo de los halógenos	E (en electrón-volts)
F	4,13
Cl	3,75
Br	3,53
I	3,22

un electrón supone alcanzar la estructura electrónica de gas noble, y la estabilidad ganada se manifiesta en un desprendimiento de energía.

En los alcalinos y otros elementos semejantes, la afinidad electrónica es cero, pues la tendencia a ganar electrones es nula.

Escala de electronegatividades.

El conjunto de datos aportados por el potencial de ionización y la afinidad electrónica movió a MULLIKAN a considerar que la electronegatividad viene dada por la suma de los dos factores. Efectivamente, un alto valor, tanto del potencial como de la afinidad, indica que un elemento es muy electronegativo, es decir, que tiende a pasar a ion negativo, mientras que los valores bajos indican poca electronegatividad. (El término "electropositivo" ha caído en desuso, utilizándose el de "poco electronegativo".)

Volumen atómico.

La primera curva representando la variación de los volúmenes atómicos se debe a MEYER, quien la publicó al mismo tiempo que

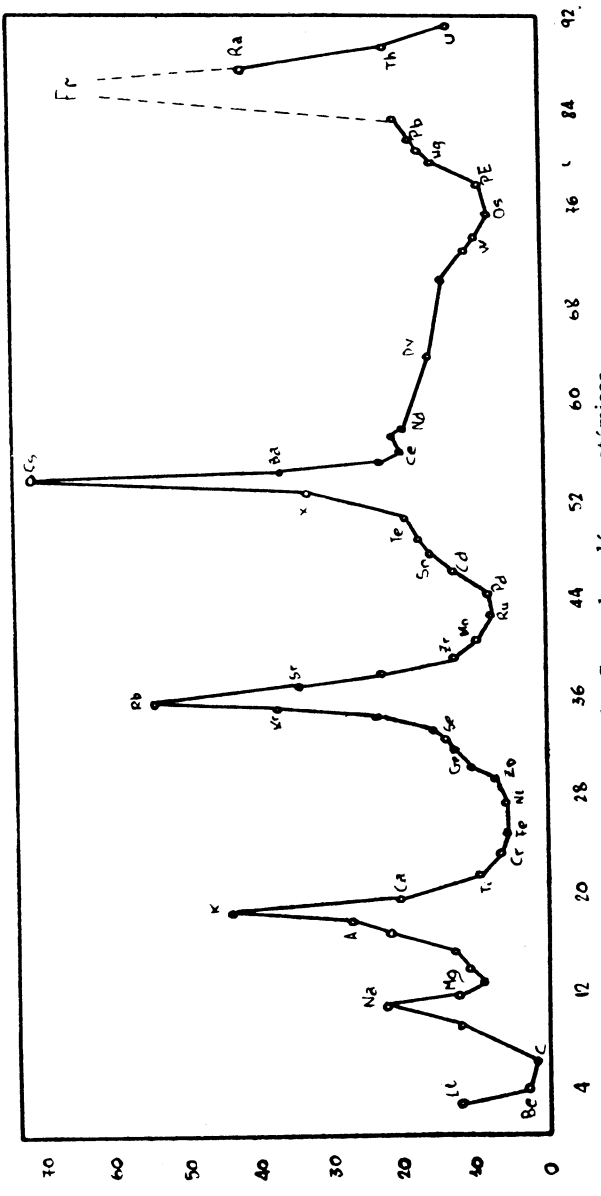


FIG. 7-6. Curva de volúmenes atómicos.

su sistema periódico. Con las debidas correcciones impuestas por la mayor exactitud de los pesos atómicos, esta curva se mantiene hoy en uso (Fig. 7-6).

El volumen atómico se halla por la relación entre el peso atómico y la densidad, y se expresa el volumen ocupado, en centímetros cúbicos, por 6×10^{23} átomos.

En un grupo o familia, el volumen atómico crece de arriba abajo, pues un elemento se diferencia del anterior en que tiene una capa más, aumentando la distancia del núcleo a la superficie exterior (tabla 7-VIII).

TABLA 7 - VIII

Grupo de los alcalinos	V. a. (en cm^3)
Li	12,5
Na	22,8
K	43,4
Rb	53,1
Cs	66,9

Si se trata de un periodo (tabla 7-IX) en principio el volumen atómico disminuye; el número de capas es el mismo, en cambio, va

TABLA 7 - IX

Periodo III	V. a. (en cm^3)
Na	22,8
Mg	13,8
Al	9,9
Si	12,0
P	13,0
S	15,0
Cl	16,3
A	23,4

aumentando el número de electrones y el de protones, y con ellos aumentan las fuerzas atractivas de Coulomb, haciendo que el volumen ocupado sea menor. Hacia la mitad del periodo, el volumen

vuelve a aumentar; al principio, los electrones de la capa externa son pocos, se encuentran alejados y no se interaccionan, pero conforme su número va aumentando la densidad electrónica es mayor y aparecen entre ellos fuerzas repulsivas cada vez mayores que compensan la atracción del núcleo y provocan el nuevo aumento de volumen.

En la curva de Meyer, los elementos extremos de cada periodo son los mayores, y tanto mayores cuanto más abajo se encuentre en el sistema periódico el periodo considerado.

CAPITULO VIII

TIPOS DE ENLACE QUIMICO

El enlace químico estudia la forma mediante la cual los átomos se unen para constituir moléculas o cristales. Esta unión se verifica tanto en las moléculas de compuestos como en las de elementos.

El conocimiento de la naturaleza de los enlaces es fundamental para el químico. Una reacción no es más que la desaparición de unos enlaces y la aparición de otros, que originan nuevos compuestos, todo ello regido por la energía que se intercambia en el proceso.

Existe una tendencia que estudia de manera global todos los tipos de enlace existentes, que tiene ventajas en el caso de compuestos que poseen simultáneamente más de un tipo de enlace, aun cuando siempre predomina un tipo sobre los demás. Sin embargo, para obtener información detallada sobre cada clase, es fundamental estudiarlas separadamente.

De todas las formas conocidas en que los átomos pueden unirse, se han seleccionado las tres principales consideradas como enlaces químicos puros:

a) *Enlace iónico.* Es la forma de unión que se encuentra en compuestos obtenidos por la asociación de elementos muy electronegativos (p. ej., halógenos) con elementos muy poco electronegativos (p. ej., alcalinos). Se le denomina también enlace *polar* o *heteropolar.*

b) *Enlace covalente, apolar u homopolar.* El que aparece en las moléculas formadas por átomos del mismo o de distintos elementos, siempre muy electronegativos, o de electronegatividad similar.

c) *Enlace metálico.* Es causa de la unión de los átomos de uno o varios elementos poco electronegativos o metálicos.

Aunque no entra dentro del campo estrictamente químico, cabe considerar otro importante tipo de unión:

d) *Fuerzas intermoleculares o de Van der Waals.* Son las responsables de la unión entre moléculas que ya están saturadas.

Los enlaces absolutamente puros se dan muy raras veces en las moléculas o cristales de las sustancias químicas. Mucho más frecuentes son las situaciones intermedias, en las que hay participación de varios tipos de enlace a la vez.

Enlace iónico.

Puede definirse como **la unión por fuerzas electrostáticas de Coulomb que se produce entre iones positivos e iones negativos.**

El enlace iónico exige como proceso previo la ionización de los átomos. Un elemento muy electronegativo, por ejemplo, el cloro, gana con facilidad un electrón, mientras que otro poco electronegativo, por ejemplo, el cesio, lo pierde, también fácilmente. De esta forma, los átomos de cloro y cesio se transforman en aniones y cationes, respectivamente. Los iones de signo contrario formados se atraen, quedando constituido entre ellos el enlace iónico.

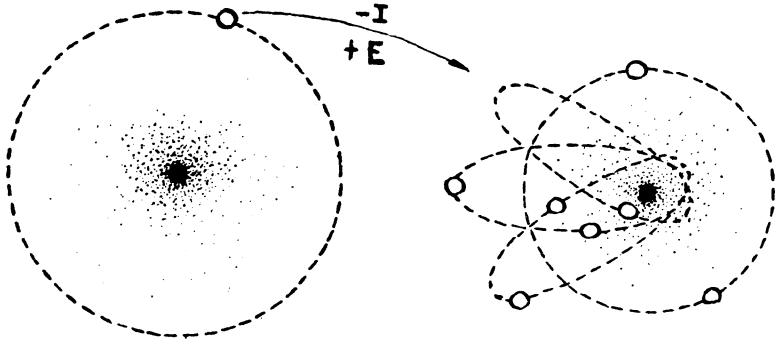


FIG. 8-1. Formación de iones Cl^- y Cs^+.

Todo proceso que se realiza espontáneamente en la Naturaleza ha de ir acompañado de una disminución de la energía potencial del sistema, pues, en caso contrario, dicho proceso conduce a una situación inestable. Por ello, la unión entre el cloro y el cesio tendrá lugar solamente si el cloruro de cesio obtenido tiene menor energía potencial que la que poseían en total los elementos por separado antes de producirse la unión.

En la ionización del cesio, proceso endotérmico que requiere la

energía llamada potencial de ionización, se gastan 3,87 e. v., cantidad pequeña

$$Cs \longrightarrow Cs^+ + 1e - 3{,}87 \text{ e. v.}$$

debido al gran volumen del cesio y a que en su capa externa solamente posee un electrón. El cloro tiene en su capa externa siete electrones. Cuando un átomo de cloro se apodera del electrón que ha perdido el átomo de cesio, se desprenden 3,75 e. v. Como puede verse, el sistema formado por un átomo de cesio y otro de cloro tiene prácticamente la misma energía que el que constituyen los iones de ambos elementos. Sin embargo, los átomos no se atraían, mientras que los iones se ven unidos por las enérgicas fuerzas atractivas de Coulomb, desprendiéndose una cantidad grande de energía al producirse el enlace (Fig. 8-1).

Si la ionización se produce a temperaturas elevadas, en estado de vapor pueden producirse moléculas individuales de ClCs, pero este caso dista mucho de ser el general. A temperatura ordinaria o no excesivamente elevada, es imposible la ionización de un solo átomo de cada elemento, se produce simultáneamente la de grandes cantidades de ellos. Cada ion se constituye en centro creador de un

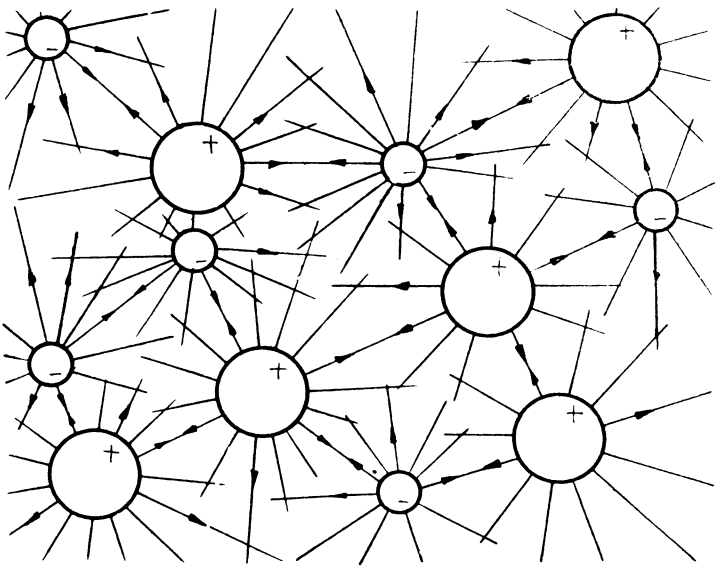


FIG. 8-2. Nube de iones.

campo eléctrico, positivo o negativo, que se rodea de los campos de signo contrario, orientándose con respecto a ellos (Fig. 8-2).

En la unión iónica, pues, **un ion tiende a rodearse del mayor número posible de iones de signo contrario, formando una red cristalina, pero no moléculas individuales.**

Conviene apreciar claramente la diferencia que existe entre una red cristalina y una molécula. Una molécula está formada por un número limitado de átomos, mientras que en la red iónica, el número de iones es indefinido.

En un compuesto constituido por moléculas, la fórmula indica el número y la clase de átomos que forman cada una de éstas. La fórmula de un compuesto iónico indica sólo la cantidad relativa de iones de cada clase; en el ClCs esta fórmula quiere decir que por cada ion Cl^- existe otro ion Cs^+, y tantos como haya de uno ha de haber del otro, para que se mantenga la neutralidad eléctrica.

En los cristales o complejos cristalinos, se llama *número de coordinación* al **número de iones de un signo que rodean a un ion del signo contrario.** Este número de coordinación depende del tamaño relativo de los iones, una vez salvada la premisa fundamental de la neutralidad eléctrica del conjunto.

Al formarse una red cristalina, los iones se orientan, atrayéndose los de signo contrario hasta que sus envolventes electrónicas entran en contacto, quedando los núcleos a una distancia que es la suma de los radios iónicos.

Hay que tener en cuenta que el radio de un ion no es igual al del átomo de que procede. Si el ion formado es positivo se produce una reducción de volumen, pues al perder electrones un átomo, la carga nuclear sigue siendo la misma y, al repartirse entre menos electrones, la fuerza atractiva es mayor y el volumen disminuye. Cuando se forma un ion negativo, la llegada de nuevos electrones a la envolvente externa aumenta la repulsión entre ellos, provocando un incremento de volumen.

El factor radio iónico es tan importante que merece un estudio aparte, pero no es el único factor determinante de las estructuras cristalinas de los compuestos iónicos. Otro factor decisivo es el ya indicado de la conservación de la neutralidad eléctrica.

En el caso estudiado del ClCs, un sencillo cálculo permite averiguar que alrededor de cada ion Cl^- caben ocho iones Cs^+, y alrededor de cada Cs^+ ocho Cl^-. El número de coordinación del ClCs es 8:8.

Sin embargo, en otros compuestos puede no darse esta igualdad en los números de coordinación. En el ClNa, por ejemplo, el Na^+ posee tres capas electrónicas menos que el Cs^+ y su tamaño es notablemente menor, por lo que alrededor del Cl^- caben 12 Na^+, mientras que alrededor de cada Na^+ sólo pueden situarse 6 Cl^-. Por razón del radio iónico habría doble cantidad de sodio que de cloro, pero la neutralidad eléctrica impone que haya la misma cantidad de uno y otro; esta cantidad ha de ser, lógicamente, la menor, por lo que el número de coordinación del ClNa es 6 : 6.

Los rayos X fueron una gran ayuda en la determinación de las estructuras de los compuestos iónicos. Estudiando e interpretando las figuras de difracción producidas por ellos al atravesar los cristales iónicos, se pudo conocer la disposición de los iones en éstos.

En el estudio de las estructuras, se supone que los iones son esferas rígidas. Realmente estas esferas se encuentran haciendo contacto entre ellas, pero, para facilitar la comprensión de las figuras, es más conveniente representarlas separadas en el espacio.

A pesar del gran número de compuestos iónicos existentes, las estructuras cristalinas en que se presentan se reducen a seis tipos, que se dividen en dos grupos:

a) Compuestos formados por anión y catión de la misma carga

Tipo XA	Número de coordinación
1) Cloruro de cesio	8 : 8
2) Cloruro de sodio	6 : 6
3) Sulfuro de cinc { blenda... ... / wurtzita ...	4 : 4

Tipo cloruro de cesio. En el cristal de este compuesto, así como en los de todos los que presentan este tipo de estructura, un ion de un signo situado en el centro de un cubo, se rodea de otros ocho de signo contrario situados en los vértices del referido cubo (Fig. 8-3.)

Las redes cristalinas se prolongan indefinidamente en el espacio, pero, naturalmente, el cristal es finito, tiene un tamaño limitado. Prácticamente se han alcanzado en el Laboratorio cristales de varios metros de longitud.

Tipo cloruro de sodio. Lo presentan multitud de compuestos, además del ClNa. Los iones de un signo ocupan los vértices y los centros de las caras de un cubo. El otro ion se coloca en los centros

de las aristas y en el centro geométrico del cubo. En esta disposición, cada ion de un signo se rodea de seis del signo contrario; esta coordinación se aprecia claramente uniendo los seis iones, que quedan en los vértices de un octaedro, quedando el otro en el centro (Fig. 8-4).

Tipos blenda y wurtzita. Son dos formas muy parecidas, que

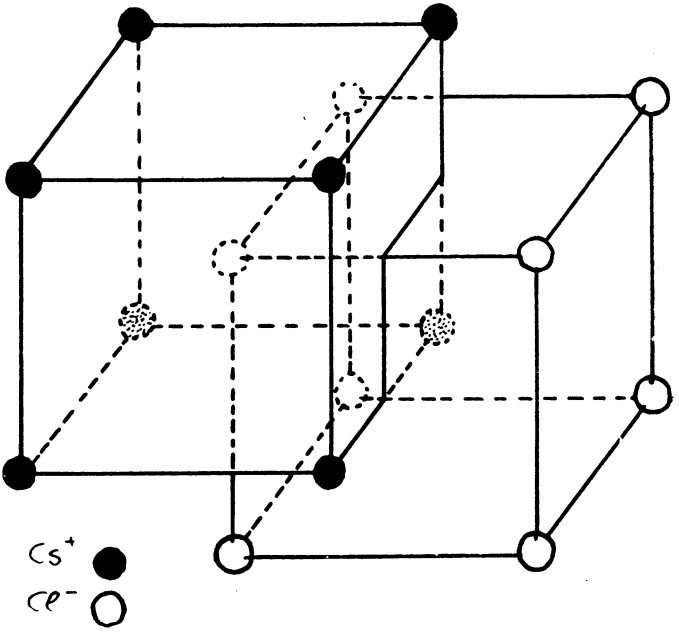


FIG. 8-3. Estructura del cloruro de cesio.

fueron estudiadas en los dos minerales, blenda y wurtzita, en que se presenta en la Naturaleza el sulfuro de cinc.

La estructura de la blenda corresponde a un cubo en cuyos vértices y centros de caras se encuentra uno de los iones. Para comprender la situación del otro ion, hay que imaginar al cubo dividido en otros ocho cubos más pequeños mediante el trazado de tres planos perpendiculares. En los centros de cuatro de estos pequeños cubos, escogidos alternativamente, se colocan los iones del otro signo, de tal forma que, uniendo uno de éstos con tres de los que le rodean, se obtienen los vértices de un tetraedro regular (Fig. 8-5).

En la wurtzita, la diferencia con la blenda estriba en que los iones que en ésta se disponen en los vértices y centros de caras de un

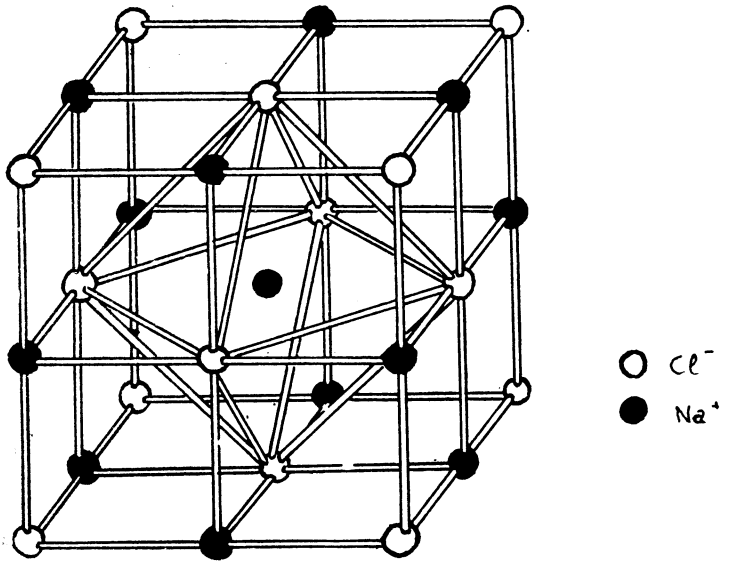


FIG. 8-4. Estructura del cloruro de sodio.

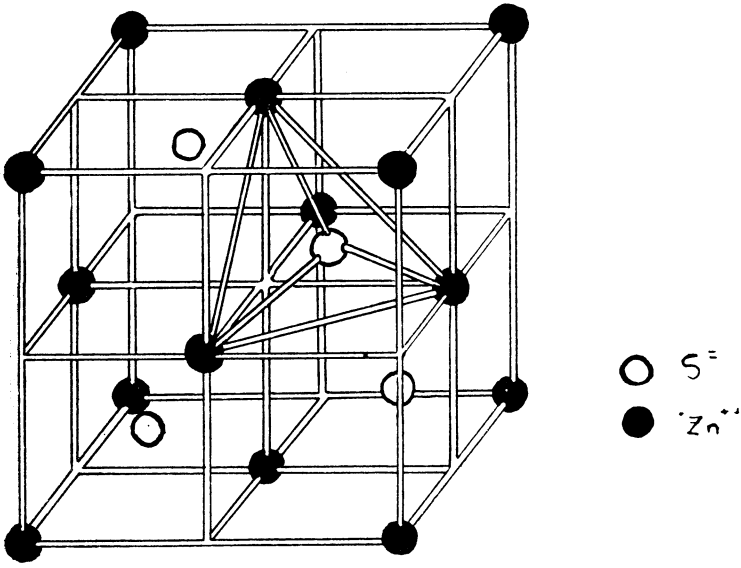


FIG. 8-5. Estructura de la blenda.

cubo, en la wurtzita lo hacen en los mismos puntos de un prisma hexagonal, y al unir los iones, que allí producían un tetraedro regular, aquí se obtiene una pirámide (Fig. 8-6).

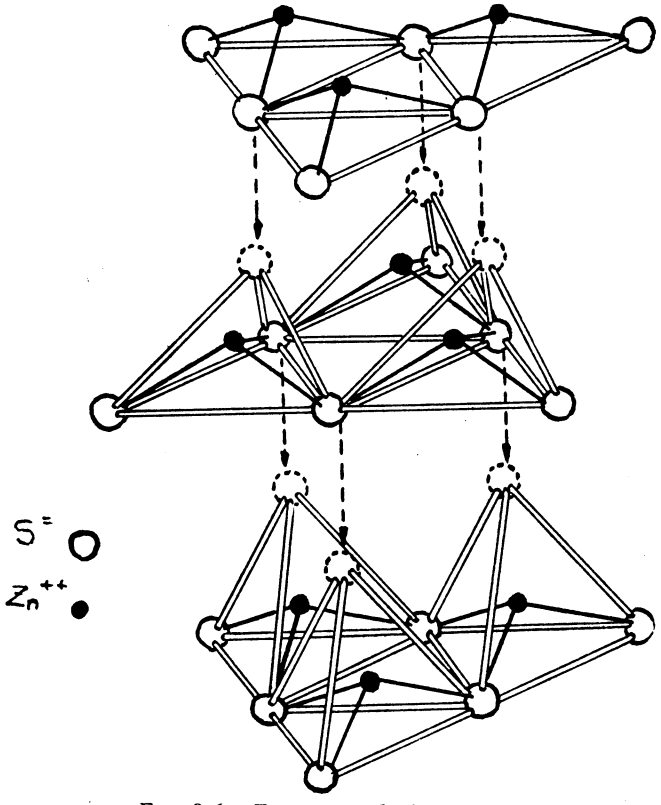


FIG. 8-6. Estructura de la wurtzita.

b) Estructuras pertenecientes a aquellos compuestos en los que la carga de un ion es doble de la del otro.

De este caso se dan otros tres tipos de redes:

X_2A	Número de coordinación
1) Fluorita...	8 : 4
2) Rutilo	6 : 3
3) Cuarzo β	4 : 2

Tipo fluorita. Es parecida a la de la blenda. La presentan muchos compuestos además del F_2Ca. Así como en la blenda se ocupan

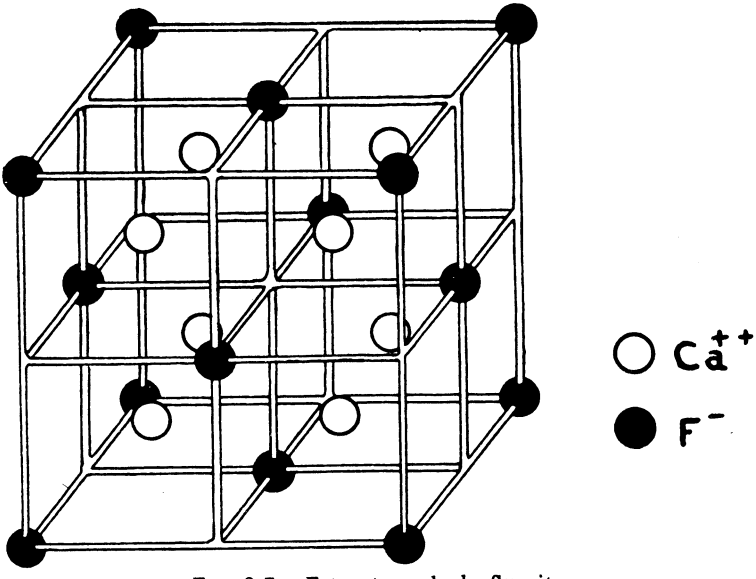


FIG. 8-7. Estructura de la fluorita.

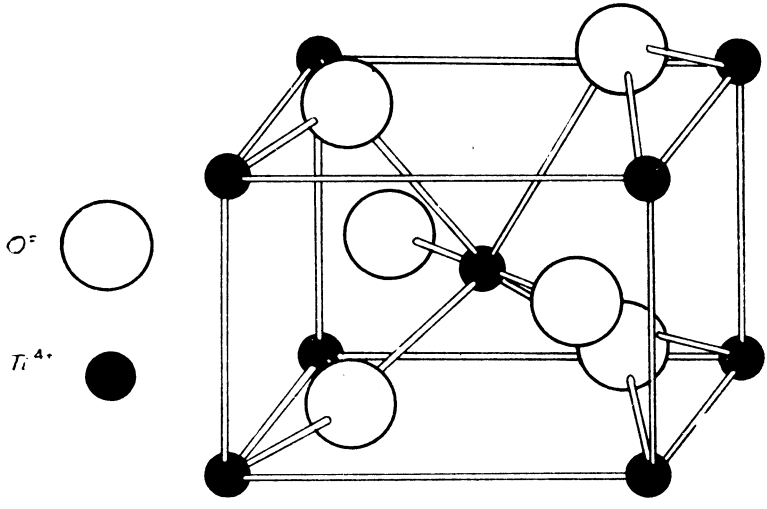


FIG. 8-8. Estructura del rutilo.

cuatro de los ocho cubos en que queda dividido el cubo grande, en la fluorita se saturan los ocho. Ahora, a cada ion positivo le rodea doble número de iones negativos. Este tipo se conoce con el nombre de fluorita por haber sido estudiado por primera vez en dicho mineral (Fig. 8-7).

Tipo rutilo. La estructura es tetragonal, con número de coordinación 6:3. Fue estudiado en el bióxido de titano, fórmula química del rutilo (Fig. 8-8).

Tipo cuarzo β. En esta estructura, los iones de un signo ocupan el centro y los vértices de un hexaedro regular, los de signo contrario se sitúan entre los planos hexaédricos, ocupando los centros de tetraedros regulares, como puede apreciarse en la figura 8-9.

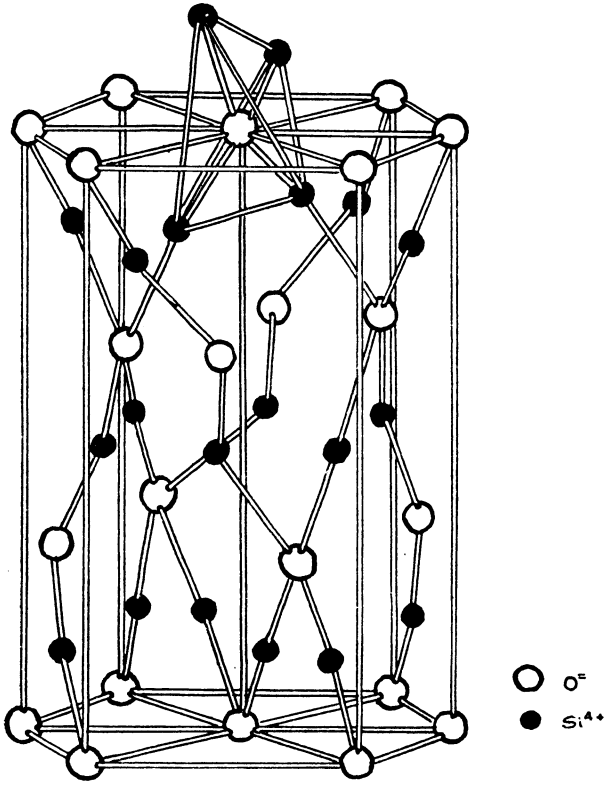


FIG. 8-9. Estructura del cuarzo β.

Energía reticular.

Lo visto hasta ahora no es más que lo que la experiencia dice que ocurre en los compuestos iónicos. Para completar el estudio de este enlace es necesario conocer por qué suceden así las cosas.

La moderna teoría del enlace iónico se ha desarrollado en los últimos veinte años, con la aportación científica de un gran número de investigadores. El desarrollo completo de esta teoría exigiría una extensión y altura fuera del nivel de este volumen, por lo que nos limitamos a exponer las principales ideas.

Las uniones entre átomos son de tipo electrostático, por fuerzas de Coulomb. Se consideran los iones como esferas cargadas, de forma que el campo eléctrico creado por ellas es uniforme en todas las direcciones.

Sean dos iones de signo contrario. Cuando se encuentran a una distancia lo suficientemente grande, no se atraen, pero a medida que

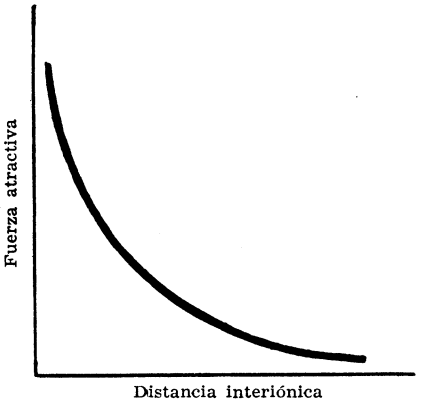


FIG. 8-10. Fuerzas atractivas.

se van acercando, aparecen y se van incrementando las fuerzas de Coulomb (Fig. 8-10).

En un principio se supuso a los iones como esferas indeformables e incompresibles, con lo que la distancia mínima a que podrían situarse era la suma de sus radios. Sin embargo, existe el fenómeno de

la compresibilidad, como demuestra la figura 8-10, pues la distancia puede hacerse tan pequeña como se quiera. Ahora bien, cuando la compresión es grande y los núcleos llegan a estar demasiado cerca, aparecen fuerzas repulsivas que se hacen muy grandes para distancias muy pequeñas. Las fuerzas repulsivas, pese a lo que pudiera parecer, no son de tipo coulombiano. La figura 8-11 muestra la acción con-

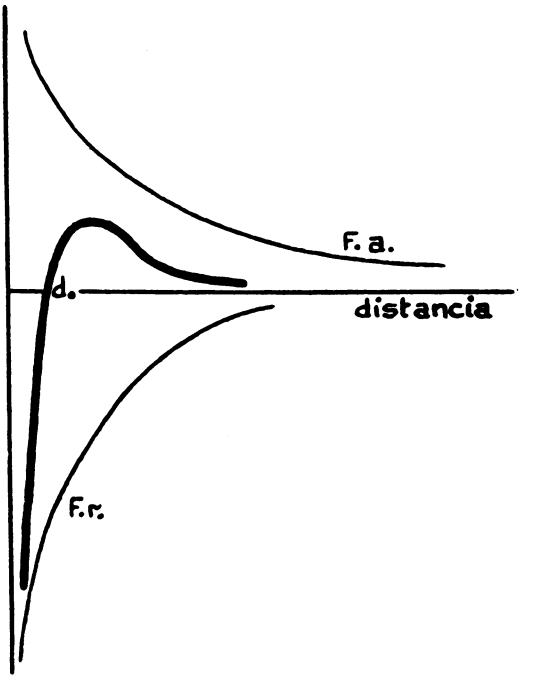


FIG. 8-11. Resultante de las fuerzas interiónicas.

junta de las fuerzas atractivas y repulsivas, así como la resultante de ambas, que en definitiva es lo más interesante, siendo d_0 la distancia de equilibrio a que se sitúan ambos iones.

La energía de la unión entre dos iones se calcula matemáticamente a partir de los datos que proporcionan las fuerzas atractivas y repulsivas para el punto de equilibrio. Esta energía se conoce con el

nombre de *Energía reticular,* se representa por U_0 y su fórmula es:

$$U_0 = \frac{z_1 \cdot z_1 \cdot e^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

que es la energía con que se unen dos iones, de cargas z_1 y z_2, siendo e la carga unidad, que se encuentran en equilibrio a una distancia d_0. El valor n se denomina *factor de compresibilidad* y se conoce a partir de medidas experimentales.

Pero los dos iones no se encuentran aislados, como se da a entender en el razonamiento anterior. Si se tiene una red de cloruro de sodio (Fig. 8-12), cada ion se encuentra dentro del campo electros-

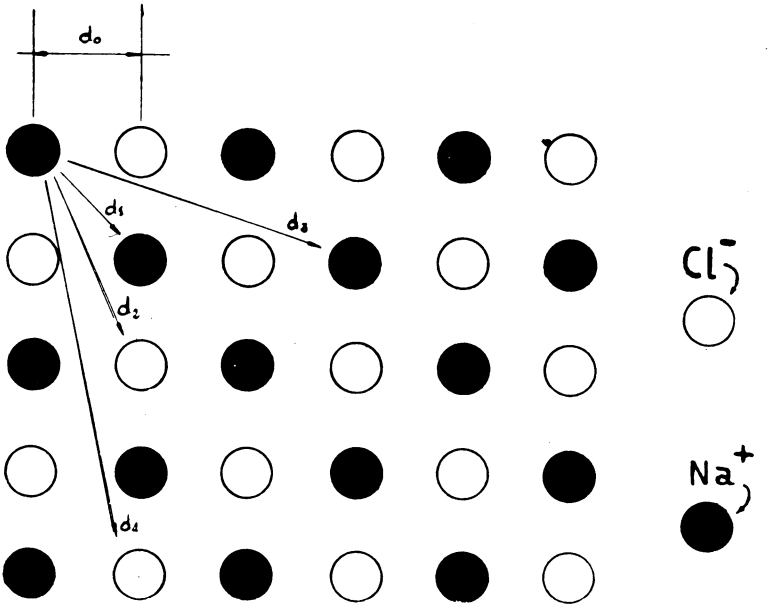


FIG. 8-12. Situación de un ion dentro de una red.

tático general y está influido por todos los iones que le rodean (tanto más, cuanto más cerca se encuentren). Esta influencia de los demás iones impone un factor de corrección en la fórmula de la energía

$$U_0 = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 \cdot A}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

reticular, que se conoce con el nombre de *constante de Madelung, A,* y cuyo valor depende de la estructura cristalina del compuesto considerado.

TABLA 8 - I

Valores de la constante de Madelung.

TIPO DE ESTRUCTURA	Constante de Madelung
Cloruro de cesio	1,762670
Cloruro de sodio	1,747558
Wurtzita	1,641
Blenda	
Fluorita	5,03878
Rutilo	4,816
Cuarzo β	4,4394

Por último, con objeto de referir U_0 a conceptos y números de fácil manejo, se la suele expresar en valores por mol, para lo cual hay que multiplicar la expresión por N, número de Avogadro, quedando definitivamente:

$$U_0 = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 \cdot A \cdot N}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

U_0 = energía reticular de dos iones de signo contrario, que se encuentran dentro de una red cristalina.
z_1 y z_2 = número de cargas de los dos iones.
e = valor de la carga unidad.
A = constante de Madelung.
N = número de Avogadro.
d_0 = distancia entre los dos iones, suma de los radios iónicos.
n = factor de compresibilidad.

Los valores que se obtienen para la energía reticular no son rigurosamente exactos, pero sí lo suficiente como para poder enjuiciar el comportamiento de los compuestos iónicos.

La energía potencial de un cristal será mínima cuando la que se desprenda en su formación, energía reticular, sea máxima. Un compuesto iónico será tanto más estable cuanto mayor sea el valor de

su energía reticular. En la figura 8-13 se representan los valores de la energía frente a las distancias interiónicas, desde que éstas son lo suficientemente grandes como para que los iones no se interaccionen, hasta que se alcanza la distancia de equilibrio. La energía que se des-

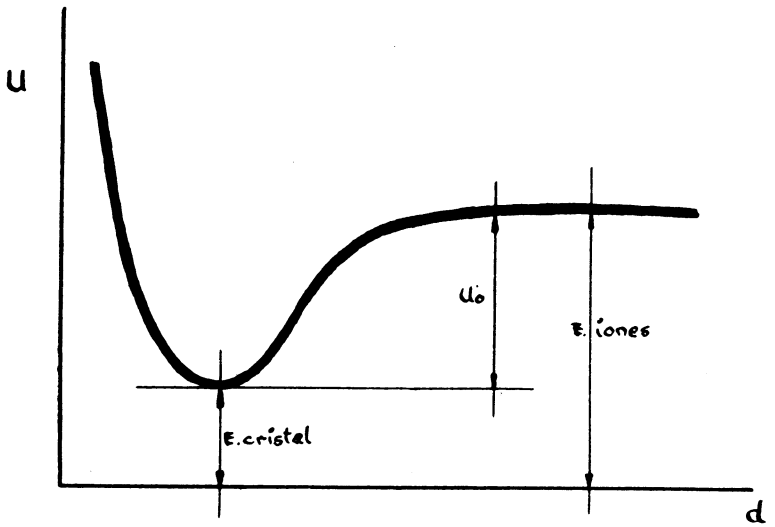


FIG. 8-13. Variación de la energía de los iones.

prende, U_0, es la diferencia entre la que poseen los iones aislados y la que tienen dentro del cristal.

El valor de la energía reticular depende principalmente de la carga, radio y configuración electrónica de los iones.

Los radios iónicos como magnitud fundamental.

El conocimiento de los radios iónicos es muy importante en el cálculo de la energía reticular, que se ve afectada por el valor d_0. En este estudio se puede considerar, sin que el error introducido tenga importancia, que los iones son esferas de radio fijo, y, por tanto:

$$d_0 = r_+ + r_-$$

r_+ = radio del ion positivo.
r_- = radio del ion negativo.

Fue BRAGG quien abordó este problema, utilizando los datos obtenidos en la difracción de rayos X.

Es preciso conocer, al menos, el radio de un ion, con el cual y los valores que para d_0 se obtienen de los rayos X, se pueden calcular todos los demás, y construir la importante tabla de radios iónicos.

Para ello se halla el valor de d_0, en diferentes compuestos que contengan un ion común:

Compuesto	d_0
MgO	2,10 Å
MnO	2,24 Å

a la vista de estos datos hay que pensar que la diferencia de radios entre el magnesio y el manganeso es de 0,14 Å. Pero si en estos compuestos cambiamos el ion oxígeno por el ion azufre:

Compuesto	d_0
MgS	2,60 Å
MnS	2,59 Å

se obtiene este resultado aparentemente absurdo, pues en el primer caso

$$r_{Mn} - r_{Mg} = 0{,}14 \text{ Å}$$

y en el caso de los sulfuros

$$r_{Mn} - r_{Mg} = -0{,}01 \text{ Å}$$

lo cual carece por completo de sentido.

Esta cuestión fue resuelta satisfactoriamente por LANDÉ. En el caso de los óxidos de magnesio y de manganeso (Fig. 8-14), los dos resultados coinciden con la idea teórica y con los radios calculados posteriormente. Cuando se trata de los sulfuros, al ser el ion azufre notablemente más grande que el ion oxígeno, es necesaria otra explicación: El tamaño de los iones azufre hace que éstos hagan contacto entre sí; el magnesio tiene un tamaño muy pequeño y queda dentro del hueco que dejan los aniones, sin llegar a entrar en con-

tacto con ellos (Fig. 8-15, *a*); el manganeso es algo mayor y queda dentro del intersticio, pero haciendo contacto con los aniones (figu-

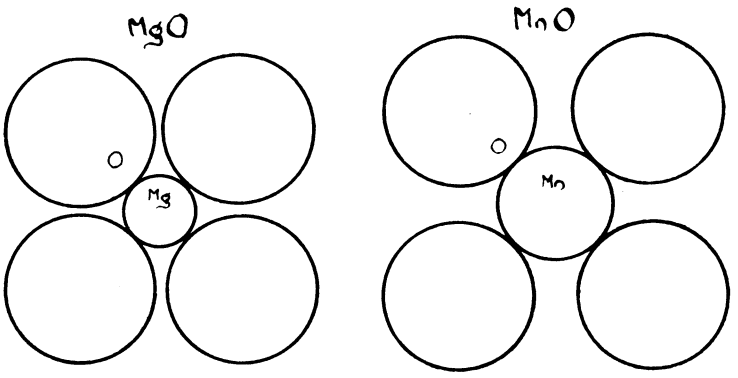


FIG. 8-14. Oxidos de magnesio y de manganeso.

ra 8-15, *b*). Al medir d_0, como la medida obtenida indica la distancia entre los centros de los iones, coinciden los valores de ambos compuestos, aunque los radios de los cationes son distintos. A partir de esta visión de los compuestos referidos, LANDÉ pudo calcular el radio

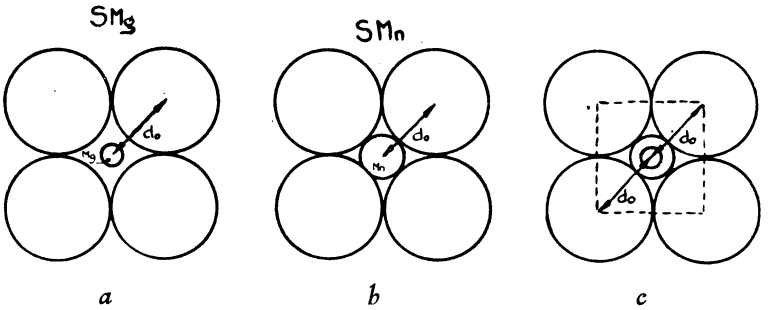


FIG 8-15. *a)* Sulfuro de magnesio. *b)* Sulfuro de manganeso. *c)* Determinación del radio del ion $S^=$.

del ion azufre. En la figura 8-15, *c*, uniendo los centros de los cuatro aniones se obtiene un cuadrado, cuya diagonal es $2d_0$, siendo el lado igual al doble del radio iónico. A partir de este radio se calculan todos los demás, utilizando los valores de d_0. Los radios de los principales iones se expresan en la tabla 8-II.

Un mismo átomo puede dar iones de distintas cargas, que ten-

TABLA 8 - II

Radios iónicos (núm. de coordinación 6), en A

Especie iónica	Radio	Especie iónica	Radio	Especie iónica	Radio	Especie iónica	Radio
B^{+3}	0,20	Zr^{+4}	0,74	Cd^{+2}	0,97	Au^{+1}	1,37
Be^{+2}	0,31	Zn^{+2}	0,74	Ca^{+2}	0,99	O^{-2}	1,40
Si^{+4}	0,43	Li^{+1}	0,78	Hg^{+2}	1,10	Rb^{+2}	1,48
Al^{+3}	0,50	Sc^{+}	0,81	Sr^{+2}	1,13	Cs^{+1}	1,69
Ge^{+4}	0,53	In^{+3}	0,81	La^{+3}	1,22	Cl^{-1}	1,69
Ga^{+3}	0,62	Pb^{+4}	0,84	Ag^{+1}	1,26	B^{-2}	1,84
Mg^{+2}	0,65	Y^{+3}	0,93	K^{+1}	1,33	Br^{-1}	1,95
Si^{+4}	0,68	Tl^{+3}	0,95	Ba^{+2}	1,35	Se^{-2}	1,96
Sn^{+4}	0,71	Cu^{+1}	0,96	F^{-1}	1,36	I^{-1}	2,16

drán radios distintos para cada caso: **Un ion negativo es mayor que el átomo neutro, y éste mayor que el ion positivo:**

$$X^{=} > X^{-} > X > X^{+} > X^{++}$$

estos resultados son del todo lógicos, pues al disminuir el número de electrones externos, la atracción del núcleo hacia los restantes es mayor, al repartirse entre menos, produciéndose una contracción de volumen.

Propiedades generales de los compuestos iónicos.

En las redes cristalinas se encuentran los iones con sus propiedades, apareciendo además las propiedades inherentes a la unión de los iones por la energía reticular, como son: dureza, puntos de fusión y ebullición, etc.

La energía reticular, factor ordenador de los iones, presenta valores altos aun en los casos más desfavorables, y por ello destruir un enlace iónico requiere siempre la aportación de una notable cantidad de energía para compensar la fuerza de unión del retículo.

Puntos de fusión y ebullición. La magnitud de estos puntos es directamente proporcional a la energía reticular. Un cristal pasa del estado sólido al líquido cuando la energía térmica compensa a la del retículo. El cálculo cuantitativo es complicado, pero se pueden fácilmente relacionar cualitativamente los puntos de fusión y ebulli-

ción con d_0, factor fundamental de la energía reticular. Al aumentar d_0, disminuye U_0, siendo necesaria menos energía térmica para vencer el enlace. Esta dependencia se refleja en la tabla 8-III para compuestos de catión o de anión común, observándose que el punto de fusión (y lo mismo sucede en el de ebullición) disminuye paralelamente al aumento del radio del anión o del catión.

TABLA 8 - III

Puntos de fusión en los compuestos iónicos

Compuesto	FNa	ClNa	BrNa	INa
d_0	2,31	2,81	2,98	3,23
P. F.	988	801	740	660
Compuesto	**FNa**	**FK**	**FRb**	**FCs**
d_0	2,31	2,66	2,82	3,01
P. F.	988	846	775	684

Como sustancias refractarias, o sea aquellas que funden a temperaturas muy altas, se utilizan compuestos cuyos iones tengan carga alta y radio pequeño, como sucede con el SiO_2, Al_2O_3, la silimanita ($SiO_2 \cdot Al_2O_3$) y la cromita ($Cr_2O_3 \cdot FeO$).

Propiedad relacionada con la volatilidad es la solubilidad, tema que requiere un estudio más extenso, que se le da en los capítulos XI y XII.

Dureza. Esta propiedad mide la dificultad que ofrecen los sólidos a ser rayados. Para medirla se usan valores relativos de 1 a 10, siguiendo la escala de Möhs. Esta escala no es única; sobre todo en Metalografía se emplean otras escalas más adecuadas, como la Brinell y la Vickers, pero para el estudio de los compuestos minerales es fundamental la de Möhs.

Rayar un sólido significa romper un cierto número de enlaces, por ello la dureza es proporcional a la energía reticular; una y otra son elevadas en los compuestos iónicos. Al ser la carga y el radio los factores más importantes de los que depende la energía reticular, un aumento de la primera o una disminución del segundo se traducen en un incremento de la dureza.

En la tabla 8-IV se expresan datos de dureza para compuestos en los que la carga es constante y de otros cuya d_0 es aproximadamente constante.

TABLA 8 - IV

Dureza en los compuestos iónicos

Compuesto	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
d_0	1,65	2,10	2,40	2,57	2,77
carga	2	2	2	2	2
dureza	9	6,5	4,50	3,5	3,3

Compuesto	FNa	MgO	NSc	CTi
d_0	2,31	2,10	2,23	2,33
carga	1	2	3	4
dureza	3,2	6,5	7-8	8-9

Coeficiente de dilatación. Es una propiedad física relacionada también con la energía reticular.

La dilatación es un aumento de volumen, lo cual supone aumentar las distancias interiónicas, forzando la energía del enlace. Por tanto, cuanto mayor sea la energía del retículo mayor será la térmica necesaria para provocar la dilatación.

La tabla 8-V recoge datos del coeficiente de dilatación en función de la carga y d_0.

TABLA 8 - V

Coeficientes de dilatación de los compuestos iónicos

Compuesto	FNa	ClNa	BrNa	INa	F_2Ca
d_0	2,31	2,79	2,94	3,18	2,39
α	$39 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$	$43 \cdot 10^{-6}$	$48 \cdot 10^{-6}$	$19 \cdot 10^{-6}$
carga	1	1	1	1	2

Otras muchas propiedades físicas y químicas de los compuestos iónicos se justifican por la naturaleza del enlace, siguiendo siempre los criterios expuestos.

Además de las propiedades enunciadas, debidas todas al tipo de enlace, en los compuestos iónicos existen otras, como el color y el magnetismo, propias de los iones, aun cuando no hubiera enlace.

Enlace covalente: consideraciones generales; ideas de Lewis.

Se produce este enlace cuando se unen átomos de elementos muy electronegativos. Por lo general se estudia en la molécula de cloro, resultante de la unión de dos átomos.

Para aplicar las ideas del enlace iónico al covalente, habría que suponer que uno de los cloros capta un electrón, idea perfectamente admisible, pero para ello el otro cloro habría de perderlo, pasando a ion positivo, y esto ya no se puede admitir, pues se necesitaría mucha energía para este proceso, que sería endotérmico en conjunto. Si la unión consume energía en lugar de liberarla, no será estable y, por tanto, no es válida esta explicación. Además, un estudio superficial de las propiedades de los compuestos covalentes demuestra que la unión está muy lejos de ser iónica.

La primera solución al enlace covalente la dio LEWIS, basándose en hechos experimentales que realizó él mismo.

Observó que en todos los compuestos a los que cabía atribuir enlace apolar o covalente, **la suma de los electrones externos de todos los átomos que forman la molécula es un número par:**

$$Cl_2 = 7+7 = 14$$
$$SO_2 = 6+2\times 6 = 18$$
$$CH_4 = 4+4\times 1 = 8$$

así sucede en todos los compuestos de la Química orgánica y en una considerable cantidad de los inorgánicos. Aparecen excepciones, por ejemplo, el NO:

$$NO = 5+6 = 11$$

pero este compuesto no es estable, en presencia del aire pasa a NO_2, el cual, a su vez, tampoco presenta un número par de electrones externos:

$$NO_2 = 5+2\times 6 = 17$$

dándose la circunstancia de que éste tampoco es estable, sus molécu-

las tienden a unirse de dos en dos, formando N_2O_4, en el cual se cumplen ya las observaciones de LEWIS:

$$N_2O_4 = 5 \times 2 + 4 \times 6 = 34$$

Pensó LEWIS que la adquisición de un número par de electrones externos pudiera significar una tendencia a la configuración electrónica de gas noble, pese a que esta estructura no pueden adquirirla aquí los átomos por pérdida de electrones. Llegó a la conclusión de que los electrones externos se sitúan por parejas, como sucede en los gases nobles. En el caso de la molécula de cloro, cada átomo posee siete electrones más externos, seis de los cuales están por parejas. Cabe la posibilidad de que los electrones restantes se unan en una

nueva pareja que pertenecerá por igual a los dos átomos (Fig. 8-16). De esta forma cada átomo queda rodeado por ocho electrones, con configuración electrónica de gas noble.

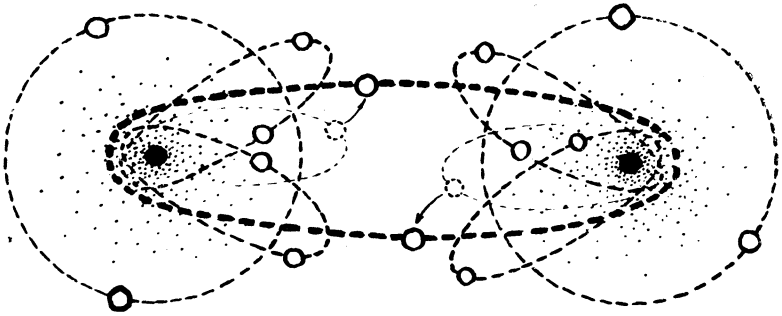
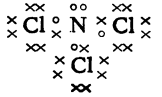


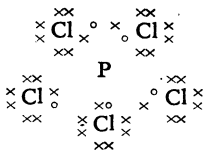
FIG. 8-16. Formación de una molécula de cloro.

En el Cl_3N, todos los átomos están rodeados por ocho electrones, y presentan configuración de gas noble.



A la vista de estos hechos, LEWIS relacionó la tendencia a adquirir configuración de gas noble con la de alcanzar número par de electrones externos.

Estas ideas tienen sentido esquemático; se limita LEWIS a observar que la unión se verifica al compartir electrones, pero sin explicar la naturaleza de las fuerzas atractivas. El comportamiento de algunos compuestos, como el Cl_5P, no tiene explicación, pues el fósforo



se rodea de diez electrones, estructura que no corresponde a ningún gas noble. Hay, pues, que rechazar la idea de que los átomos tienden a adoptar la estructura de gas noble, ya que deja de cumplirse en muchas ocasiones; en cambio, prevalece la tendencia a rodearse de número par de electrones.

Cuando se conoció suficientemente la configuración electrónica de los átomos y se dispuso del instrumental necesario para efectuar toda clase de medidas, la mecánica cuántica pudo abordar el problema de la unión covalente. Existen dos caminos de estudio que no son distintos, sino que más bien se complementan. Uno es la teoría de los orbitales moleculares, cuyo estudio pertenece a la Química superior, y otro es la teoría de los electrones desapareados, cuyo desarrollo se debe a LONDON, y cuyas principales ideas se exponen a continuación.

La valencia de los elementos en sus combinaciones covalentes: reglas de London.

Electrones *apareados* son aquellos que se encuentran describiendo la misma órbita, diferenciándose solamente en el *spin*. Un electrón *desapareado* es el que se encuentra aislado en un orbital.

Para que haya unión covalente entre dos átomos tienen que tener electrones desapareados. Estos electrones pueden aparearse siempre que su *spin* sea de signo contrario, sus órbitas se superponen y pasan a pertenecer por igual a los dos átomos.

Pueden darse dos casos: *a)* Si los electrones desapareados tienen *spin* contrario formarán el par electrónico; *b)* si lo tienen igual, por el principio de exclusión de Pauli, se repelen y es imposible la unión.

Entonces, la condición para que se dé enlace covalente estriba únicamente en la existencia de electrones desapareados, no importando si se adquiere o no la estructura electrónica de gas noble.

Un átomo puede efectuar tantas uniones covalentes como electrones desapareados posea, y este número es el que determina su *valencia.*

Es importante entonces conocer los grados de desapareamiento en que pueden encontrarse los electrones de un átomo. La regla práctica la da LONDON: **Los electrones pueden desaparearse hasta el máximo, siempre que para hacerlo no hayan de cambiar de nivel energético, es decir, mientras su número cuántico principal no varíe.**

Es conveniente adquirir práctica en el manejo de esta regla. En la figura 8-17 se aprecian las posibilidades de valencia covalente que se ofrecen a los elementos del periodo II, en el cual el número de capas electrónicas es de dos, y en la segunda, que es la que interesa, existe un orbital *s* y tres *p*.

Li. Un solo electrón. Necesariamente tiene que estar desapareado. Pero el litio es muy poco electronegativo y no forma enlace covalente, solamente lo presentan sus moléculas diatómicas, de las que está compuesto en el estado de vapor.

Be. Su carácter es también muy poco electronegativo, por lo que la valencia covalente sólo la utilizan, como en el litio, las moléculas en estado de vapor.

B. Es más electronegativo. Utiliza en sus combinaciones covalentes la valencia 3, siendo muy rara la 1.

C. Es covalente en casi todas sus combinaciones, con valencia 4, y muy raras veces con la 2.

N. La valencia 1 casi no aparece en ninguna combinación, en la inmensa mayoría actúa con valencia 3.

O. La única valencia posible es la 2.

F. Siempre actúa con valencia 1 en las combinaciones covalentes, y no cabe otra posibilidad.

Ne. Es el gas noble del periodo, no puede tener electrones desapareados y su valencia es 0.

En el periodo III (Fig. 8-18), la última capa es la tercera y en ella existen 1 orbital *s,* 3 orbitales *p* y 5 orbitales *d.*

En los dos primeros elementos del periodo, Na y Mg, ocurre

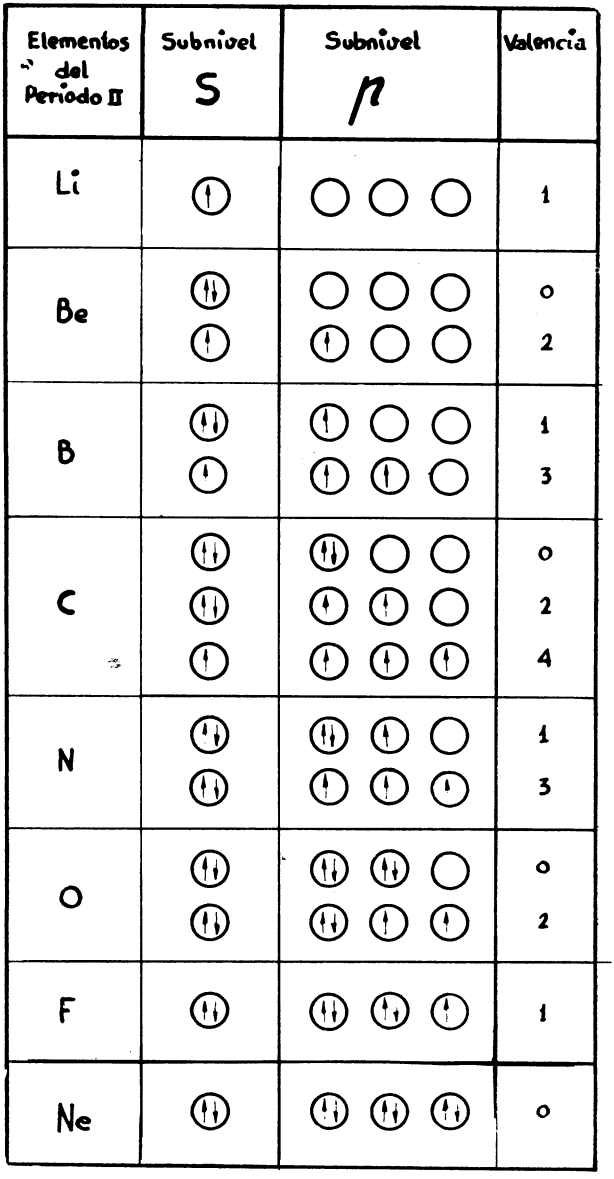


FIG. 8-17. Posibilidades de valencia covalente en los elementos del II periodo.

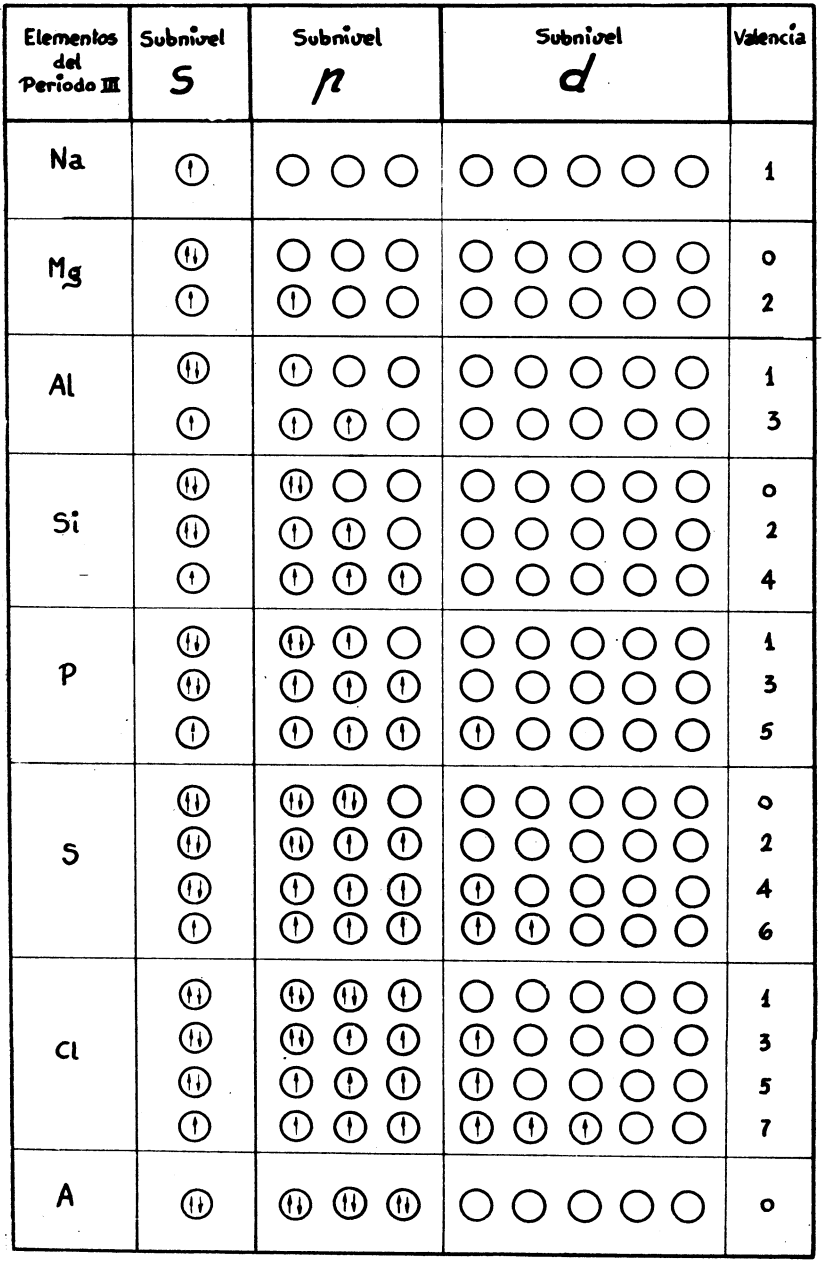


FIG. 8-18. Posibilidades de valencia covalente en los elementos del III periodo.

como en los correspondientes del II periodo, Li y Be, produciéndose enlace covalente en el estado gaseoso.

Al. Su carácter electronegativo es inferior al del boro, sus combinaciones covalentes son escasas y se producen siempre con valencia 3; la 1 es posible sólo teóricamente.

Si. Menos electronegativo que el carbono, en sus combinaciones covalentes actúa con valencia 4 y, más raramente, con la 2.

P. Sus valencias covalentes son la 3 y la 5, y raras veces la 1.

S. Valencias 2, 4 y 6, la primera en escasas ocasiones.

Cl. Tiene cuatro posibilidades de valencia covalente: 1, 3, 5 y 7.

A. Según esto, el argón debería tener hasta ocho electrones desapareados, pero se comporta como gas noble que es, y su valencia es siempre 0; no forma compuestos. Para aclarar esta cuestión, LONDON enuncia otra de sus reglas: **Los electrones se pueden desaparear con poco consumo de energía dentro de un mismo nivel, excepto en el caso de los gases nobles.**

Fuerzas intermoleculares.

Cuando la unión es típicamente apolar, el par de electrones compartidos pertenece por igual a los dos átomos. Es el caso de la molécula de cloro, o de cualquier otra, en la que dos átomos sean de electronegatividad exactamente igual, ya que entonces los dos átomos atraen al par electrónico con la misma fuerza.

Pero cuando dos átomos de diferente electronegatividad se unen por enlace apolar, el más electronegativo de ellos atrae a los electrones con más fuerza, quedando el par desplazado hacia él. Sea el compuesto *AB*, si la electronegatividad de *A* es mayor que la de *B*:

$$A : B$$

el par se acerca más al átomo *A* y sobre éste aparece un polo negativo que, para que se conserve la neutralidad de la molécula, es compensado por el polo positivo que se sitúa en *B*:

$$^{-}A : B^{+}$$

la neutralidad eléctrica se mantiene, pero en la molécula se produce un momento dipolar, las moléculas se orientan interviniendo las fuerzas de Coulomb, aunque en escala relativamente pequeña.

Las fuerzas de unión intermoleculares fueron puestas de manifiesto por VAN DER WAALS y se conocen con su nombre. Existen tres tipos de estas fuerzas, y ellas justifican la unión, grande o pequeña, de moléculas apolares, que aparentemente carecen entre ellas de fuerzas atractivas.

a) *Fuerzas de Van der Waals de orientación.* Se producen entre moléculas que tienen momento dipolar permanente. Entre ellas hay unión de tipo electrostático, se orientan de manera que los polos de signo contrario estén lo más cercanos posible. Al ser de tipo cou-

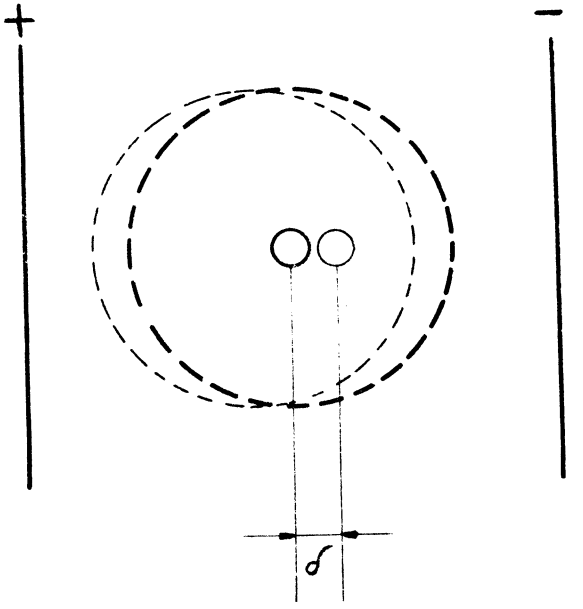


FIG. 8-19. Momento dipolar inducido en un átomo.

lombiano, las fuerzas de orientación son bastante fuertes y hacen que los puntos de fusión y ebullición de los compuestos que las poseen sean relativamente altos.

b) *Fuerzas de inducción.* Al introducir un átomo entre las placas de un condensador, por efecto del campo eléctrico el núcleo se ve atraído por la placa negativa y la nube electrónica por la posi-

tiva (Fig. 8-19). Se provoca un momento dipolar inducido a causa del desplazamiento del centro de gravedad de las cargas:

$$\mu = Q \cdot \delta$$

siendo

μ = momento dipolar.
Q = carga del átomo.
δ = distancia entre las posiciones inicial y final (Fig. 8-19).

Este momento dipolar es proporcional al campo eléctrico que lo crea, E, y, por tanto:

$$\mu = Q\delta = \alpha E$$

donde α es una constante característica de cada sustancia, que se llama *coeficiente de polarizabilidad* y tiene las dimensiones de un momento dipolar creado por un campo eléctrico unidad:

$$E = 1$$
$$\mu = \alpha$$

Pues bien, para inducir un momento dipolar sobre una molécula no es necesario el empleo de un condensador, puede provocarlo otra molécula que ya lo posee, creándose entre ambas una fuerza de unión que antes no existía, y que recibe el nombre de *Fuerza de inducción.*

c) *Fuerzas de dispersión.* No tienen relación con ninguno de los tipos ya conocidos. Su estudio se realiza por la mecánica ondulatoria y sólo se puede obtener de ellas una imagen física aproximada.

Se basan en admitir que en el cero absoluto de temperatura las moléculas tienen un cierto contenido energético, en contra de la Física clásica, y su complejidad impone reservar su estudio para cursos más avanzados. Debe, sin embargo, dejarse indicado que su magnitud aumenta con el tamaño de las moléculas.

CAPITULO IX

LOS METALES

Pertenecen al grupo de los metales una gran mayoría de los elementos. A la vista del sistema periódico puede apreciarse (Fig. 7-5) que son metales o, al menos, presentan rasgos metálicos en sus propiedades, casi un 90 por 100 de todos los elementos conocidos.

El carácter metálico depende de la poca electronegatividad del elemento en cuestión. Así, dejando aparte el grupo de los gases nobles, el flúor, elemento más electronegativo de la tabla, es el de carácter no metálico más acusado.

Es corriente, pero del todo erróneo, considerar como metales más típicos el hierro, cobre y otras sustancias de uso frecuente. Debe insistirse en que el carácter metálico es inversamente proporcional a la electronegatividad, y por ello los metales más típicos son los alcalinos, pues su electronegatividad es la más baja, al tener un solo electrón en su capa electrónica externa, que se desprende con un potencial de ionización pequeño.

Estructura de los metales.

También en este estudio ha sido fundamental la utilización de las técnicas de difracción de rayos X para la determinación de estructuras. Las dos principales halladas para los metales son la *estructura cúbica centrada en las caras* y la *estructura hexagonal compacta.* En la primera de ellas (Fig. 9-1) los átomos se disponen en los vértices y los centros de las caras de un cubo. En la hexagonal compacta (Fig. 9-2) los átomos ocupan los vértices y los centros de las bases de un prisma hexagonal; además, otros tres átomos se sitúan en un plano medio entre las dos bases.

A la vista de las estructuras de los metales, se observan, como

características principales, la tendencia de los átomos a ocupar el *menor espacio posible* y, por consecuencia lógica, una *elevada coordinación,* que es del orden de doce para estas estructuras, es decir, que cada átomo, considerado como una esfera, se rodea de otros

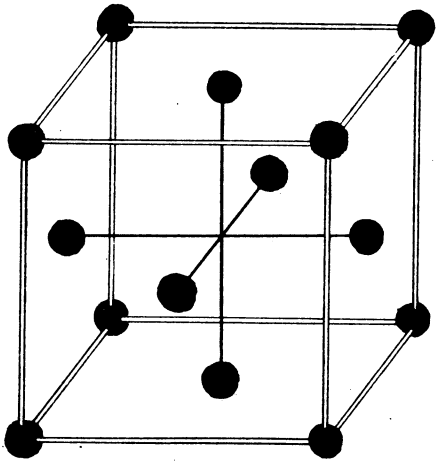


FIG. 9-1. Estructura cúbica centrada en las caras.

doce, máximo número de esferas que pueden rodear a otra de su mismo tamaño.

Existen otras estructuras como la cúbica centrada en el espacio, en las que ya no se tiende a ocupar el menor espacio posible, el número de coordinación es ocho y la adoptan los metales de carácter menos acusado.

Naturaleza del enlace metálico.

Hay que determinar la causa de la fuerte unión existente entre los átomos de una red cristalina metálica.

Sea, por ejemplo, un conjunto de átomos de sodio. Si a cada uno de ellos se le quita el electrón de su capa externa, aparecen, por una parte, un conjunto de iones positivos, que reciben el nombre de *restos positivos,* quedando aparte los electrones formando lo que se llama *gas electrónico.* Al colocar los restos positivos en los nudos de una red, su carácter positivo producirá una repulsión entre ellos,

efecto que es contrarrestado por el gas electrónico al moverse libremente los electrones por entre los intersticios que dejan los iones positivos. La unión metálica consiste en **la interacción electrostática producida entre los electrones libres que forman el gas**

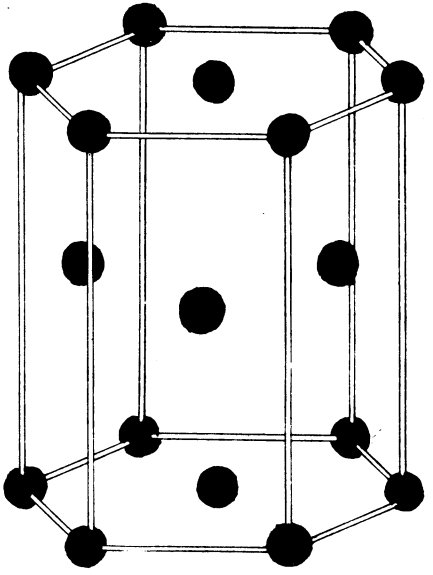


FIG. 9-2. Estructura hexagonal compacta.

electrónico y los restos positivos. Unos y otros no se pueden separar, pues al hacerlo se perdería la neutralidad eléctrica del conjunto, que ha de conservarse permanentemente.

La característica principal del enlace metálico es la existencia del gas electrónico, en el cual, cada electrón no pertenece a un átomo en particular, sino a todos de una manera general.

En el enlace covalente cada electrón de enlace pertenece a dos átomos. En el metálico pertenece a todos, pero se aprecia un cierto paralelismo entre ambas formas de unión.

El enlace metálico existe solamente en los estados sólido y líquido, desapareciendo en el gaseoso, donde los metales se encuentran en forma de moléculas generalmente monoatómicas y algunas veces biatómicas. Véase en las figuras 8-17 y 8-18 cómo el litio o sodio

pueden aparecer en el estado gaseoso en forma de moléculas biatómicas unidas por enlace covalente.

Propiedades generales de los metales.

a) *Conductividad eléctrica.* Los electrones del gas electrónico se mueven libre y desordenadamente. Al someter un metal a la acción del campo creado por una corriente eléctrica, los electrones se ven obligados a orientarse hacia el polo positivo (Fig. 9-3) produciéndose una circulación y, como la corriente eléctrica es una corriente de electrones, los metales son conductores. La neutralidad se conserva, los electrones que salen por el polo positivo se com-

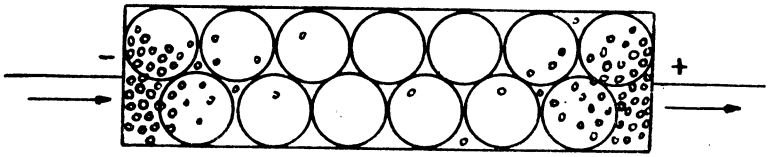


FIG. 9-3. Conductividad eléctrica de los metales.

pensan con los que entran por el negativo, procedentes de la corriente eléctrica exterior que, a su vez, viene transportada por un conductor metálico.

En la mayoría de los metales se produce el fenómeno, aún no explicado satisfactoriamente, de la *superconductividad.* En las cercanías del cero absoluto de temperaturas, la conductividad que se alcanza es enorme y los metales reciben entonces la denominación de *superconductores.*

b) *Conductividad térmica.* Cuando se calienta un objeto metálico por uno de sus extremos, el calor se propaga a todo lo largo de él.

Al calentar una barra de un metal cualquiera (Fig. 9-4), el calor es recibido por los restos positivos más cercanos al foco calorífico. La energía que adquieren la traducen en un aumento de su vibración. El íntimo contacto existente entre unos y otros restos hace que la vibración se transmita velozmente a todos ellos, calentándose toda la barra sin necesidad de estar afectada directamente por la llama.

c) *Densidad.* Es muy variable en los metales, desde 0,52 en el

litio hasta 22,5 en el osmio. Pero en general es grande, debido a la aglomeración en que se encuentran los restos positivos, en su tendencia a ocupar el menor espacio posible.

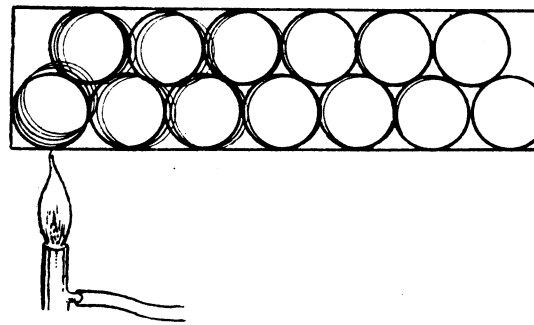


FIG. 9-4. Conductividad térmica de los metales.

d) *Propiedades ópticas.* Son *opacos* y poseen un brillo especial: *brillo metálico.* En el gas electrónico, las situaciones energéticas de los electrones son muy próximas. Si se suministra una cierta cantidad de energía en forma de radiación electromagnética, luz de una frecuencia dada, los electrones absorben la energía proporcionada por cualquier frecuencia, es decir, absorben todas las radiaciones del espectro visible y, por ello, son opacos. Por la misma razón, emiten todas las radiaciones que han absorbido y presentan el brillo metálico.

Sólo dos metales poseen color: el cobre y el oro. El primero está formado por iones Cu^+ y Cu^{++}, y el segundo por Au^+ y Au^{+++}. Se produce un tránsito de electrones entre los dos tipos de iones, por lo que la frecuencia de la radiación emitida corresponde, además de a la luz blanca, a la luz roja y amarilla, respectivamente.

e) *Propiedades mecánicas.* Los metales son dúctiles, pueden reducirse a hilos muy finos, y maleables, fácilmente se les da la forma de estrechas láminas.

Los iones están dispuestos en planos paralelos. Mediante una presión es fácil que los planos se deslicen unos sobre otros hasta separarse, sin que la naturaleza del enlace varíe (Fig. 9-5). En la estructura cúbica hay cuatro planos de deslizamiento, y en la hexagonal

solamente uno, por lo que son más fáciles de deformar los metales cúbicos.

Otras propiedades metálicas que el alumno ya conoce de estudios anteriores son los efectos fotoeléctrico y termoiónico.

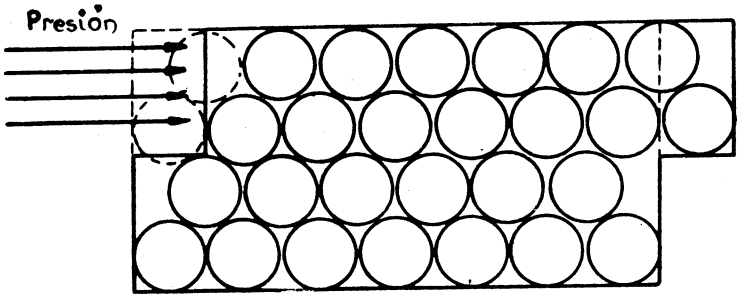


FIG. 9-5. Maleabilidad de los metales.

Clases de iones metálicos. Grupos principales y características.

Todos los iones de elementos metálicos pueden dividirse en cuatro grupos principales:

a) Iones de metales típicos: alcalinos, alcalinotérreos y térreos.
b) Iones de metales de transición.
c) Iones de metales de transición interna.
d) Iones de metales de postransición: Grupos 13 en adelante.

Las propiedades y principales características de estos iones se expresan y comparan en la tabla 9-I.

Formación de complejos; ideas sobre la teoría de la coordinación de Werner.

A mediados del siglo XIX, uno de los muchos problemas que quedaban por resolver a la Química lo constituía la existencia de una notable cantidad de cierto tipo de compuestos, cuya clasificación no era posible. Estos compuestos estaban aparentemente formados por la asociación de moléculas saturadas, cada una de las cuales podría tener existencia propia:

$$(CN)_3Fe \cdot 3CNK$$
$$Cl_3Cr \cdot 6H_2O$$

TABLA 9 - I

Propiedades de los distintos tipos de iones metálicos

Tipo de ion	Valencia	Característica electrónica	Color	Propiedades magnéticas	Formación de complejos
Metales típicos	Fija	Configuración de gas noble	Incoloros	Diamagnéticos	No forman
Metales de transición	Variable	Subnivel *d* incompleto	Coloreados	Paramagnéticos	Forman complejos estables
Metales de transición interna	Fija	Subnivel *f* incompleto	Coloreados	Paramagnéticos	Poca tendencia
Metales de postransición	Variable	Subniveles *d* completos	Incoloros	Diamagnéticos	Forman complejos estables

pero las propiedades de los compuestos diferían enormemente de las de las moléculas consideradas independientemente.

WERNER se planteó este problema y elaboró una hipótesis que, confirmada por sus propias experiencias, constituye la *Teoría de la coordinación.*

Observó que en otros muchos compuestos, cuya constitución no ofrecía ningún problema, se podía apreciar una fórmula empírica de las mismas características. En el ácido sulfúrico cuatro $0^{=}$ rodean

$$SO_3 \cdot H_2O \longrightarrow SO_4H_2$$

a un ion S^{6+}, y dos H^+ se unen al conjunto, neutralizándolo. Puede suceder que ocurra algo parecido en los compuestos arriba mencionados, cuya distribución molecular sería la siguiente:

$$[Fe(CN)_6]K_3$$
$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

donde el número y clase de los átomos es el mismo, pero con una organización distinta.

WERNER llamó *complejos* a estas combinaciones, y estableció para ellas una teoría, según la cual están formadas por un *catión central,* alrededor del cual se sitúan iones negativos o bien moléculas neutras, que reciben, unos u otras, el nombre de *ligandos* y constituyen la *primera esfera de coordinación.* El conjunto de catión central y ligandos puede ser eléctricamente neutro, pero generalmente es un ion, *ion complejo,* que se neutraliza exteriormente, en una *segunda esfera de coordinación,* con el adecuado número de iones de signo contrario.

En el primero de los casos citados el catión central es el Fe^{+++} ligandos los seis iones CN^-. El conjunto de ambos es el ion ferricianuro $[Fe(CN)^6]^{3-}$ neutralizado por los tres iones K^+, unidos a él electrostáticamente.

La unión catión central-ligandos es muy fuerte, pero la que se da entre el ion complejo y los iones externos es lábil y se rompe con bastante facilidad.

WERNER llegó a la conclusión de que los ligandos ocupan sus posiciones adoptando figuras geométricas regulares. Cada catión tiene un número de coordinación característico, siendo los más frecuentes 2, 3, 4, 6 y 8, cada uno de los cuales adopta una figura distinta:

Indice 2. Una línea recta (Fig. 9-6).

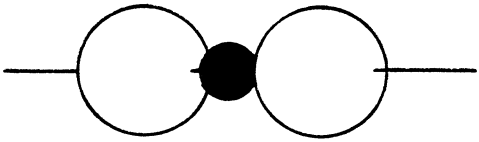


FIG. 9-6. Indice de coordinación 2.

Indice 3. Un triángulo equilátero con los vértices ocupados por los ligandos y el centro por el catión (Fig. 9-7).

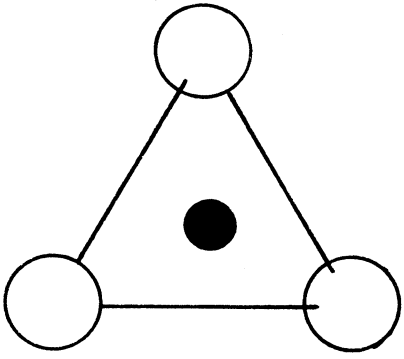


FIG. 9-7. Indice de coordinación 3.

Indice 4. Ofrece dos posibilidades, un cuadrado (Fig. 9-8) y un tetraedro (Fig. 9-9).

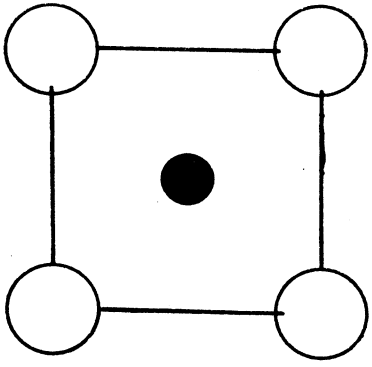


FIG. 9-8. Indice de coordinación 4, cuadrado.

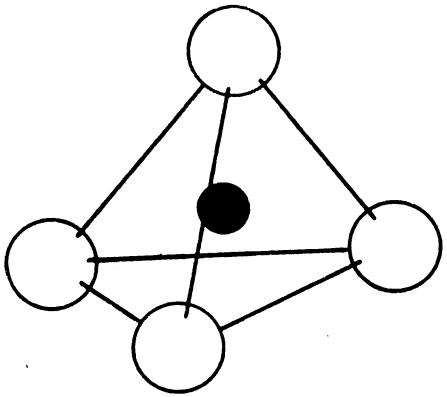


FIG. 9-9. Indice de coordinación 4, tetraedro.

Indice 6. El catión se coloca en el centro y los ligandos en los vértices de un octaedro regular (Fig. 9-10).

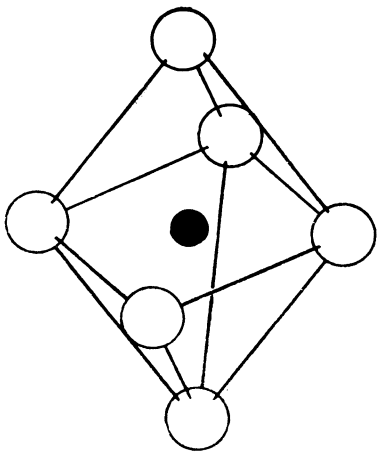


FIG. 9-10. Indice de coordinación 6.

Indice 8. La misma disposición, pero en un cubo (Fig. 9-11).

El catión central es siempre un ion metálico, pero nunca procedente de un metal típico.

Los ligandos tienen que ser iones negativos o moléculas. Los

más frecuentes del primer tipo son: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, CNS^-, $O^=$, OH^-, NO_2^-, NO_3^-, $SO_4^=$, $C_2O_4^=$ y $CO_3^=$. De entre las moléculas neutras: H_2O, NH_3, SO_2, NO, NO_2, CO y S, de compuestos inorgá-

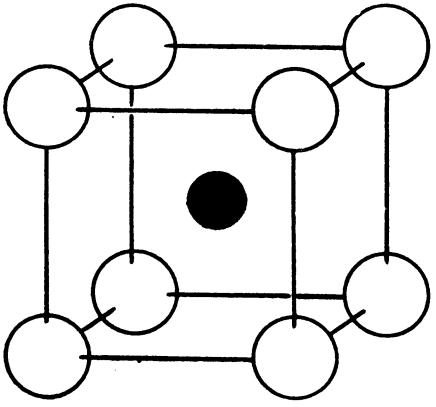


FIG. 9-11. Indice de coordinación 8.

nicos, y de los orgánicos, etanol, benceno, aminas, diaminas, hidrazina, hidroxilamina y alcoholes di o polivalentes.

A cada catión le corresponde un índice de coordinación fijo; ahora bien, los ligandos pueden ocupar uno o dos lugares de coordinación. Las moléculas de agua o amoniaco saturan un solo lugar, los iones carbonato u oxalato, la molécula de etilendiamina ocupan dos lugares. La valencia de un ligando, número de lugares de coordinación que ocupa, no depende sólo del número de grupos funcionales de la molécula o de cargas del ion. Si fuera así, compuestos como la glicerina ocuparían tres lugares y, sin embargo, sólo se sitúan en dos. Influye también la *distorsión* que puede producirse en el complejo, es decir, si la glicerina ocupara los tres lugares de que, en teoría, es capaz, al conjunto le faltaría espacio para ordenarse, los enlaces quedarían forzados, sin la debida orientación y serían fácilmente destructibles.

El número de complejos existentes es muy grande, ya que lo es la cantidad de iones y moléculas que pueden actuar como cationes centrales y ligandos; además, en un complejo los ligandos pueden ser tanto iguales como diferentes, lo cual aumenta la gama de posibilidades.

Hay una gran diferencia entre las sales dobles y los complejos. Las sales dobles son la asociación de moléculas que pueden tener existencia independiente, y cuya unión se manifiesta únicamente en el estado sólido cristalino; pero en disolución, las sustancias que las componen se independizan. En los complejos, la unión catión central-ligandos es tan fuerte que se mantiene en disolución y a lo largo de muchas reacciones químicas, constituyendo una verdadera entidad química con personalidad propia.

WERNER demostró la realidad de su hipótesis por medio de multitud de procedimientos físicos y químicos. Como ejemplo se cita el siguiente:

El cobalto da principalmente tres complejos

$$Cl_3Co\cdot 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3 \quad \text{Luteosal}$$
$$Cl_3Co\cdot H_2O\cdot 5NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3 \quad \text{Roseosal}$$
$$Cl_3Co\cdot 4NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \quad \text{Purpureosal}$$

que en un principio, cuando su naturaleza era desconocida, fueron nombrados atendiendo a sus colores.

Si se disuelve en agua cada uno de ellos por separado y se los trata con nitrato de plata, en los tres casos se produce un precipitado de cloruro de plata. En los dos primeros, el precipitado recogido corresponde a la totalidad del cloro que había en la molécula, y que se encontraba en la segunda esfera de coordinación, cuya unión al ion complejo es débil. Pero en la purpureosal, solamente precipita una tercera parte del cloro, precisamente el que se encuentra en el exterior, pero no se ve afectado el que actúa como ligando, pese a la gran afinidad del ion Cl^- por el Ag^+, lo cual demuestra que este cloro no se encuentra en forma de ion y la gran fuerza con que está unido al cobalto.

La naturaleza del enlace entre el catión y los ligandos es del tipo llamado *covalente coordinado,* en el cual uno de los átomos, el *dador,* cede un par de electrones y el otro lo recibe sin aportar ninguno, siendo llamado *aceptor.* El par electrónico pertenece a los dos átomos como en el enlace covalente normal, pero la aportación corresponde a uno solo.

En un complejo, el catión central es aceptor, y los ligandos, dadores de electrones.

CAPITULO X

ESTUDIO GENERAL DE LAS REACCIONES QUIMICAS

Forma de expresar las reacciones.

Si en un recipiente se ponen en contacto hidrógeno y oxígeno, en virtud de la difusión gaseosa, se mezclarán íntimamente, pero sus propiedades no sufren la menor variación. Ahora bien, si se hace saltar una chispa eléctrica en el interior del recipiente se produce una explosión, y después de ella se observa que los componentes de la mezcla han desaparecido y, en su lugar, se encuentra un nuevo cuerpo: el agua. De la misma forma, la chispa eléctrica provoca la formación de anhídrido sulfuroso, a partir de una mezcla de azufre y oxígeno.

En ambos casos ha habido una transposición o reorganización de los átomos, apareciendo compuestos distintos de los iniciales. El proceso en el que, por una redistribución de los átomos, unos elementos o compuestos iniciales producen otros distintos, se llama *reacción química.* Se llaman *sustancias reaccionantes* a las iniciales que, total o parcialmente, desaparecen en la reacción, y *productos* a los nuevos cuerpos que aparecen.

La Naturaleza y los seres vivos ofrecen constantemente ejemplos de reacciones químicas: la simple combustión de una cerilla, el metabolismo, la formación de estalactitas y estalagmitas, y tantos otros procesos naturales, son reacciones claramente definidas.

Las reacciones suelen escribirse en forma de *ecuaciones químicas,* que constan de dos miembros en los que se colocan, respectivamente, los compuestos reaccionantes y los productos de reacción. En las reacciones citadas:

$$2H_2 + O_2 \Longleftrightarrow 2H_2O$$
$$S_2 + 2O_2 \Longleftrightarrow 2SO_2$$

En las ecuaciones químicas, delante de cada símbolo o fórmula se colocan números o *coeficientes,* necesarios para que en cada miembro de la reacción exista el mismo número de átomos de cada elemento, al objeto de que se cumpla la ley de Lavoisier, y, en general, el conjunto de las leyes de la combinación.

Cálculos estequiométricos.

La utilización de las reacciones químicas supone abreviar enormemente las formas de expresión. Sin embargo, la más importante ventaja que de su uso se obtiene es la facilidad en los cálculos, ponderales y volumétricos, de los compuestos que intervienen en las reacciones.

En una reacción cualquiera, conocido el peso de uno de los cuerpos que en ella intervienen, sea del primero o segundo miembro, pueden calcularse todos los de los demás. Naturalmente, en primer lugar hay que proceder a escribir la reacción, convenientemente *ajustada,* es decir, con todos los coeficientes adecuados. Acto seguido se calculan los pesos atómicos o moleculares de todos los elementos o compuestos, sean datos o incógnitas. Como en una reacción dada todos los cuerpos intervienen siempre en igual proporción, el problema se resuelve mediante sencillas reglas de tres.

Ejemplo:

Se tratan 250 g de CO_3Ca con ácido clorhídrico, y se desea saber:

a) Cantidad de clorhídrico en peso que es necesaria.

b) Supuesto el clorhídrico en disolución al 16 por 100, cuántos gramos se gastarán.

c) Qué cantidad, en peso y volumen, de CO_2 se obtendrá.

d) Qué volumen ocupará este CO_2 a 270 mm y 27 °C.

Reacción que tiene lugar:

$$CO_3Ca + 2ClH \Longleftrightarrow Cl_2Ca + CO_2 + H_2O$$

Pesos moleculares:	100	36,5	111	44	18

Resolución. a) Como cada 2·36,5 g de ClH reaccionan con 100 de CO_3Ca

$$\left.\begin{array}{ll} 2\cdot 36{,}5 \text{ ———— } & 100 \\ x \text{ ———— } & 250 \end{array}\right\} x = 182{,}5 \text{ g de clorhídrico}$$

b) Si la disolución de ClH es al 16 por 100 en peso.

$$\left.\begin{array}{l} 100 \text{ ———— } 16 \\ x \text{ ———— } 182{,}5 \end{array}\right\} x = 1\,142 \text{ g}$$

c) Por cada 100 g de CO_3Ca se obtienen 44 de CO_2.

$$\left.\begin{array}{l} 100 \text{ ———— } 44 \\ 250 \text{ ———— } x \end{array}\right\} x = 110 \text{ g de } CO_2$$

d) Por la definición de volumen molar se sabe que el volumen ocupado, en condiciones normales, por 44 g de CO_2 es 22,4 litros, por tanto,

$$\left.\begin{array}{l} 44 \text{ ———— } 22{,}4 \\ 110 \text{ ———— } x \end{array}\right\} x = 56 \text{ litros de } CO_2$$

e) Para pasar a otras condiciones, distintas de las normales, se utiliza la fórmula:

$$\frac{\dfrac{p_1 v_1}{T_1}}{\dfrac{760 \cdot 56}{273}} = \frac{\dfrac{p_2 v_2}{T_2}}{\dfrac{720x}{273+27}}$$

y haciendo operaciones, resulta:

$$x = 68{,}4 \text{ litros.}$$

Calor y trabajo de las reacciones químicas. Calor de formación: Ley de Hess.

En toda reacción química, como quiera que a cada miembro de ella corresponde un contenido propio de energía, antes y después de la reacción, hay una variación de energía, de tal manera que la reacción no es sólo una transformación que afecte a la materia, sino al propio tiempo a la energía. Esta transformación de energía puede apreciarse en las diversas formas de ella: luz, calor, electricidad, etc. La más corriente es la de tipo calorífico, y por ello de este extremo se trata con mayor amplitud.

Con referencia a la variación de la energía térmica, las reacciones pueden ser *exotérmicas* o *endotérmicas*. Las primeras son aquellas en cuyo transcurso se origina un desprendimiento de calor; en las se-

gundas, por el contrario, hay absorción de calor. Ahora bien, para un mismo proceso químico la cantidad de calor en juego (producido o absorbido) sólo dependerá del número de moles de una de ellas, elegido arbitrariamente, que haya sido transformado. Este número se denomina *índice de transcurso* y se le designa por la letra *n*.

Para $n=1$ se tiene el llamado *calor molar de reacción,* referido a la sustancia elegida.

Como es lógico, sería preciso tener en cuenta otras manifestaciones de energía, que pueden intervenir, como cambios de volumen, de presión, etc., y que naturalmente consumirán o producirán energía, sin que en estas consideraciones se hayan tenido en cuenta por su excesiva complejidad.

Tiene especial importancia la ley de Hess, cuyo enunciado es el siguiente: **Cuando se parte de un estado inicial y se llega a un estado final, el balance de energía es siempre el mismo, independientemente de los estados intermedios por los que el proceso haya transcurrido.** Así, por ejemplo, la reacción:

$$C+O_2 \Longleftrightarrow CO_2+94\,500 \text{ cal} \qquad [1]$$

se produce en forma directa. Pero si se hace en dos pasos

$$C+1/2\ O_2 \Longleftrightarrow CO\ +26\,850 \text{ cal} \qquad [2]$$
$$CO+1/2\ O_2 \Longleftrightarrow CO_2+67\,650 \text{ cal} \qquad [3]$$

se observa que la suma de los calores desprendidos entre [2] y [3] es igual a las 94 500 calorías desprendidas en [1], es decir, el calor desprendido al pasar de carbono y oxígeno a CO_2 es el mismo, se haga directamente o a través de diversos pasos.

En cuanto al calor de formación, o calorías desprendidas o absorbidas por cada mol de cuerpo que se forme, es preciso tener en cuenta que tiene una gran relación con la electronegatividad de los elementos que forman el conjunto.

Cuando los elementos que se unen tienen electronegatividades muy diferentes su calor de formación es grande; así, en la relación

$$H_2+Cl_2 \Longleftrightarrow 2ClH+44 \text{ kcal/mol}$$

se ve que el desprendimiento calorífico es enorme, por lo cual se puede afirmar que el compuesto obtenido es muy estable, mientras que, por ejemplo:

$$3Cl_2+N_2 \Longleftrightarrow 2Cl_3N-110 \text{ kcal/mol}$$

el Cl_3N es un compuesto de formación endotérmica, extraordinariamente inestable, y al mismo tiempo puede observarse que las electronegatividades del cloro y del nitrógeno son muy parecidas.

En general, y con respecto a la tabla periódica, se puede predecir que los compuestos formados por elementos que en ella estén próximos tendrán escaso calor de formación y serán, en general, poco estables; en cambio, los de elementos alejados en la tabla tendrán calor de formación elevado y serán estables. Recuérdese, además, que la electronegatividad de los elementos disminuye hacia la izquierda y hacia la parte inferior de la mencionada tabla.

Como confirmación de la ley de Hess, y utilizando el concepto de calor de reacción, se aplica con éxito en el cálculo de la energía reticular de los compuestos iónicos el ciclo de Born y Haber.

Sea el caso del cloruro sódico. Un átomo de cloro y otro de sodio se unen, siendo la reacción exotérmica y desprendiéndose en ella un calor Q:

$$1/2\,Cl_2 + Na \Longleftrightarrow ClNa + Q$$

Esta reacción puede realizarse en varios pasos:

a) El átomo de sodio debe encontrarse en estado gaseoso, y para llevarle a él desde la masa metálica en que se encuentra, hay que suministrar una energía, S, para sublimarlo:

$$Na\ (metálico) \Longleftrightarrow Na\ (gas) - S$$

b) Para que se produzca la unión, ambos átomos han de pasar al estado de iones.

Al átomo de Na hay que privarle de su electrón externo, proceso en el que se gasta una pequeña cantidad de energía, que es el potencial de ionización:

$$Na \Longleftrightarrow Na^+ + 1e^- - I$$

c) El cloro gaseoso se encuentra en forma de moléculas, y para obtener un átomo hay que proceder a la disociación de una de aquéllas, gastándose una energía de disociación, D:

$$1/2\,Cl_2 \Longleftrightarrow Cl - 1/2\,D$$

d) El electrón desprendido por el Na es captado por el átomo de cloro que, con él, adquiere configuración electrónica de gas no-

ble, es decir, una mayor estabilidad, desprendiéndose la energía llamada afinidad electrónica, E:

$$Cl + 1e^- \Longleftrightarrow Cl^- + E$$

e) Los dos iones formados se unen, y de esta unión surge precisamente la energía reticular, U_0:

$$Cl^- + Na^+ \Longleftrightarrow ClNa + U_0$$

Aplicando la ley de Hess, el calor Q, desprendido en el primer proceso, ha de ser igual a la suma de calores parciales consumidos y desprendidos en el segundo procedimiento:

$$Q = U_0 + E - 1/2\, D - I - S$$

expresión de la que se puede despejar la energía reticular:

$$U_0 = Q - E + 1/2\, D + I + S$$

obteniéndose así valores experimentales para esta importante magnitud, que concuerdan con bastante aproximación con los calculados teóricamente.

Velocidad de reacción

Mientras ciertas reacciones son tan rápidas que pueden considerarse como instantáneas, por ejemplo, la de un ácido con una base, otras requieren mayor tiempo y las hay muy lentas, como suele ocurrir en las reacciones de oxidación-reducción.

Existe, pues, una velocidad de reacción que indica la rapidez de la misma y que suele medirse por el **número de moles transformados en cada unidad de tiempo.**

Son muchas las causas que influyen en la velocidad de reacción. Unas dependen de la propia naturaleza de las sustancias reaccionantes, como ocurre en los ejemplos que se acaban de citar, otras son de índole exterior, como el estado físico, la temperatura, la presión, etcétera.

Por lo que respecta a la naturaleza de las sustancias, en los sólidos sólo puede tener lugar la reacción en las superficies de contacto; por ello, y aun dentro de la poca facilidad que los cuerpos en este estado tienen para reaccionar, la velocidad se verá aumentada cuando aumenten también los puntos de contacto (mezclas de polvo o,

al menos, partículas muy finas, etc.). Naturalmente, el estado de disolución es mucho más favorable, y en él se verifican las reacciones con mucho mayor velocidad, como también en los gases en los que el constante movimiento de las moléculas activa la velocidad de reacción al favorecer los mutuos contactos.

La propia naturaleza química, con la correspondiente actividad entre los cuerpos, será causa de mayores o menores velocidades.

La temperatura, en general, aumenta la velocidad de reacción; se ha calculado que por cada 10 °C se duplica dicha velocidad. En parte este hecho se puede justificar por la hipótesis cinética, puesto que al aumentar la temperatura, es mayor la velocidad de las moléculas y, por ello, será también mayor la facilidad de encuentros entre ellas, pero no es suficiente este criterio para justificar tal aumento de velocidad, ya que los 10 °C mencionados no siempre llegan a duplicar la velocidad de las moléculas. Hay que tener en cuenta que no siempre que dos moléculas cualesquiera choquen se verifica reacción, sino que para que los choques sean eficaces (figura 10-1) es preciso un consumo de energía, que puede emplearse en

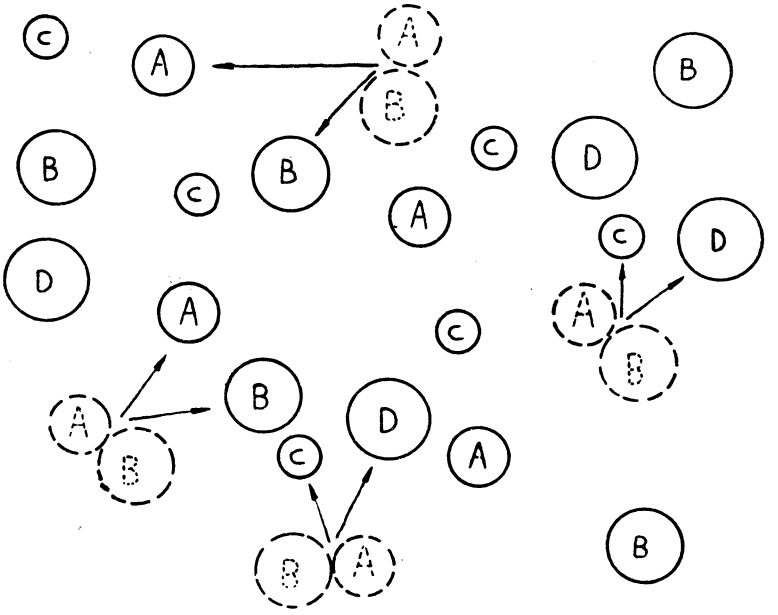


FIG. 10-1. Choques eficaces y no eficaces.

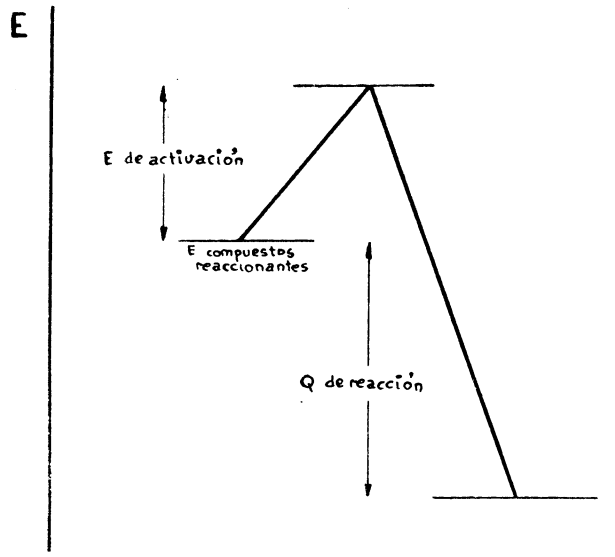


FIG. 10-2. Energía de activación.

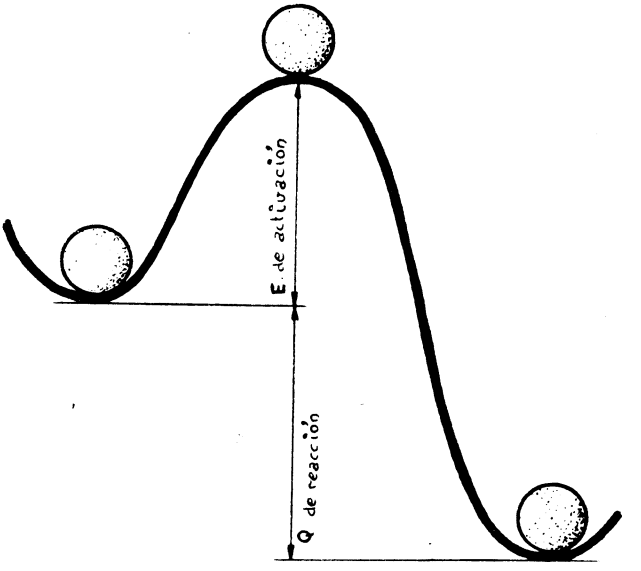


FIG. 10-3. Símil mecánico para la energía de activación.

debilitar o romper enlaces, etc.; se comprende, pues, que al aumentar la temperatura dispongan esas moléculas de más energía para estos fines.

Precisamente el hecho de que, aun en casos de que con número de choques aproximadamente iguales, unas reacciones sean lentas y otras rápidas, hizo pensar que a veces sólo una parte de los choques moleculares produce reacción (Fig. 10-1), llegando incluso en ocasiones a ser estas partes muy pequeñas. Por todo ello, ARRHENIUS indicó que, para que dos moléculas en su choque llegaran a reaccionar, han de tener una energía superior a la energía media, llamada *energía de activación;* esto es lo que podría llamarse suplemento de energía necesario para que el choque origine la reacción (Figs. 10-2 y 10-3).

ARRHENIUS dio como expresión matemática:

$$K = K' e^{\frac{E_a}{RT}}$$

K = constante de velocidad de reacción.
R = constante de la ecuación de estado de los gases.
K' = factor de velocidad debido a la concentración.
E_a = energía de activación.
T = temperatura absoluta.
e = base de los logaritmos neperianos.

En razón de su complejidad se omite la discusión y deducción completas de esta fórmula.

Factores que influyen en la velocidad de reacción: efectos de la concentración o presión parcial.

Mencionadas algunas causas que pueden influir en el aumento o disminución de la velocidad de reacción, conviene ahora proceder a un estudio más detallado de las mismas. Supuesta una reacción tal como

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

en la que A, B, C y D representan cuatro cuerpos químicos distintos, y supuesto al mismo tiempo que no varíen presión ni temperatura (condiciones isobaras e isotermas) se ve claramente que para que se formen moléculas de los cuerpos C y D es necesario que

moléculas de A se encuentren con moléculas de B, para que del choque entre ellas puedan resultar las de C y D; resulta lógico entonces que, cuantas más moléculas de estas últimas choquen en cada unidad de tiempo, se formen más moléculas de C y D, siendo mayor, por tanto, la velocidad de reacción. Pero considerando al propio tiempo que, cuanto más moléculas de A y B haya por unidad de volumen (concentración), más choques habrá por segundo, se comprenderá que la velocidad de reacción sea, en condiciones isobaras e isotermas, directamente proporcional a las concentraciones.

Y así, llamando $[A]$ y $[B]$ a las concentraciones de A y B, V_1 a la velocidad de reacción (en sentido directo) y K a la constante de proporcionalidad:

$$[A]\cdot[B]=V_1\cdot K \qquad [4]$$

El valor de K dependerá, naturalmente, de la índole de la reacción, pues no hay que olvidar que si el choque entre moléculas de A y B es necesario para producir C y D, no es suficiente, y el valor de K, aunque constante para cada reacción, dependerá de las restantes condiciones.

Por todo ello se puede expresar la siguiente ley: **la velocidad de reacción es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los cuerpos reaccionantes.** A esta definición se la llamó ley de acción de masas, aunque modernamente esta ley será de aplicación del equilibrio químico, según se hará mención más adelante.

Por otro lado, si la reacción tuviera coeficientes:

$$2A+B \Longleftrightarrow C+2D$$

como el primer miembro podría escribirse $A+A+B$, la fórmula [4] sería en este caso:

$$[A][A]\cdot[B]=[A]^2[B]=V_1K$$

En los gases, y según la ley de Henry (Cap. III), siendo las concentraciones proporcionales a las presiones parciales se sustituyen las concentraciones por las presiones parciales correspondientes.

Catálisis.

Existen ciertos cuerpos cuya sola presencia acelera grandemente la reacción, hasta el punto de que hacen aptas para la industria re-

acciones que sin ellos serían muy lentas y no darían rendimiento industrial adecuado. Lo más notable de estos cuerpos es que terminada la reacción no han sufrido, al menos aparentemente, transformación alguna. Estos cuerpos se llaman *catalizadores,* y pueden ser de contacto o químicos.

Un catalizador de contacto es, en general, un cuerpo de mucha superficie específica sobre la que pueden ser absorbidas gran cantidad de moléculas de gas, vapor o líquido.

Cuando la superficie de contacto de un catalizador absorbe moléculas de las sustancias reaccionantes, se libera una cierta energía,

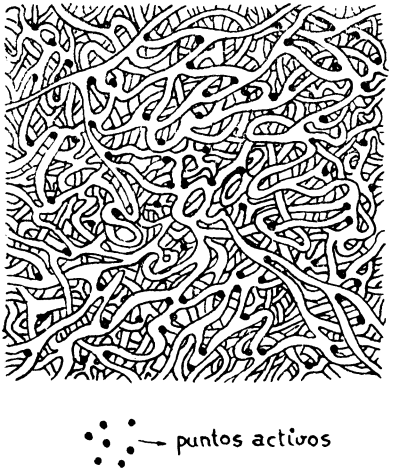


FIG. 10-4. Catalizador de contacto. Puntos activos.

que queda libre sobre algunos puntos de la superficie. Estos puntos se llaman *puntos activos* (Fig. 10-4), y esta energía que ganan se la ceden a las moléculas que chocan contra ellos, activándolas y aumentando enormemente la velocidad de reacción.

Puede ocurrir que los puntos activos absorban ciertas sustancias químicas que, como impurezas, existen en la mezcla de cuerpos cuya reacción se trata de catalizar. Esta absorción tapona los puntos activos no permitiéndoles absorber los cuerpos que han de reaccionar, lo que hace que el catalizador quede inútil. Se acostumbra decir entonces que el catalizador se "envenena", esto es, se inutiliza. Entre los cuerpos que actúan como "venenos" se pueden citar el azu-

fre, el arsénico y elementos de su grupo, así como también algunos óxidos de pequeño contenido en oxígeno, como el FeO.

Una segunda clase de catalizadores son los catalizadores químicos. Se denomina así a cuerpos que actúan como catalizadores, porque reaccionan con algunas de las sustancias iniciales, formando unos compuestos intermedios que después, por otra u otras reacciones, conducen al resultado deseado. Así, por ejemplo, los vapores de ácido nítrico, formados principalmente por NO, favorecen la unión de O_2 y del SO_2 en la industria de obtención del ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo. Esto tal vez ocurra por la facilidad que tiene el NO para tomar oxígeno pasando a NO_2, y luego éste, muy oxidante, cede parte de su oxígeno al SO_2, convirtiéndole en SO_3, volviendo así al NO inicial; si bien estas reacciones no se conocen con absoluta exactitud.

No se conoce aún muy bien la actividad catalítica, por lo que es labor difícil encontrar catalizadores adecuados para cada reacción, siendo su hallazgo y búsqueda en general empíricos.

Equilibrio químico; ley de acción de masas.

Cuando los productos de una reacción química no tienen tendencia a reaccionar entre sí, para regenerar los cuerpos de que proceden, la reacción recibe el nombre de *irreversible,* tal, por ejemplo:

$$ClH + NaOH \rightarrow ClNa + H_2O$$

En cambio, hay muchas reacciones en las que sucede lo contrario, es decir, que por la acción mutua entre los resultantes vuelven a producirse los cuerpos del primer miembro, por ejemplo:

$$I_2 + H_2 \rightleftarrows 2IH$$
$$R-COOK + R'OH \rightleftarrows R-COOR' + KOH$$

estas reacciones se llaman *reversibles.* En ellas hay que tener en cuenta que, al comienzo de la reacción, como las concentraciones de los cuerpos del primer miembro son máximas, la velocidad de la reacción en el sentido del primero al segundo miembro será también máxima.

Pero si se piensa que en cuanto haya cantidades apreciables de productos éstos reaccionarán entre sí, reacción que también tendrá su velocidad V_2, proporcional a su vez a las concentraciones de los

cuerpos resultantes, y aplicando a uno y a otro caso la fórmula [4] resultará:

$$[A]\cdot[B]=V_1K_1 \qquad [5]$$

$$[C]\cdot[D]=V_2K_2 \qquad [6]$$

siendo K_1 y K_2 las constantes correspondientes a las reacciones directa e inversa.

Ahora bien, a medida que los cuerpos del primer miembro van reaccionando y disminuyendo las concentraciones de A y de B, V_1 irá disminuyendo, mientras que, por el contrario, V_2 irá aumentando, ya que, al formarse C y D, sus concentraciones irán aumentando. Llegará un momento en que V_1 será igual a V_2, llamándose equilibrio químico a este estado. Si entonces se dividen las ecuaciones anteriores [6] por [5] y se suprimen los factores comunes a denominador y numerador, $V_1=V_2$, resultará:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]}=\frac{K_2}{K_1}=K \qquad [7]$$

ecuación del equilibrio en la cual el valor del segundo miembro es la denominada constante de equilibrio *.

Esta ecuación da la verdadera ley de acción de masas, que se puede enunciar así:

En toda reacción química reversible, el cociente entre el producto de las concentraciones de los cuerpos del segundo miembro y el de las concentraciones de los cuerpos del primer miembro es una cantidad constante para cada temperatura.

La ley de acción de masas (L. A. M.) se conoce también por ley de Guldberg y Waage, a quienes se debe su enunciado.

De la ecuación [7] se puede deducir fácilmente un medio para desplazar el equilibrio en uno u otro sentido, según interese. En efecto, si se aumenta una de las concentraciones $[A]$ o $[B]$, al hacerse mayor el denominador disminuiría el quebrado, de no sufrir variación el numerador, que es precisamente lo que tiene que ocurrir. La ley dice que el valor del quebrado ha de ser constante. Para que esto se verifique tendrán que aumentar adecuadamente los valo-

* Se acostumbra, cuando la reacción es exotérmica, poner en el numerador las concentraciones de los resultantes y en el denominador las del primer miembro. Si la reacción fuera endotérmica se hace al contrario.

res de [C] o de [D]. Como de todos modos, y a pesar de que para que esto ocurra se han de gastar más A y más B, siempre quedará un exceso de concentración del cuerpo que se haya puesto en exceso y la reacción quedará desplazada en ese sentido.

También se explica así el hecho de que, cuando alguno de los productos sea volátil o insoluble, la reacción se desplace en el sentido directo, puesto que al desprenderse el gas o vapor (o al precipitarse por insolubilidad uno de los cuerpos resultantes) deja de estar presente, disminuyendo así su concentración, disminución del numerador que obligará a disminuir el denominador, lo que supone un mayor consumo de A y B, y, por consiguiente, una mayor producción de C y D.

No hay que creer, sin embargo, que por el equilibrio citado se llegue a una paralización de la reacción, lo que ocurre es que al proseguir ésta en ambos sentidos no se aprecia variación, pero quede claro que no se trata de un equilibrio estático, sino *dinámico.*

Si se tratara de cuerpos en estado gaseoso, se sustituyen sus concentraciones por las presiones parciales.

También conviene tener en cuenta que un sistema en equilibrio no varía por adicionar un catalizador. Lo que ocurre con esta adición es un aumento de la velocidad con que el sistema se acerca al equilibrio. Aunque algunas veces una reacción que parece estar en equilibrio se activa y progresa en alguno de los sentidos al añadirle un catalizador, el catalizador no rompe el equilibrio; este equilibrio era solamente aparente y la reacción marchaba en el mismo sentido que luego se pone de manifiesto al añadir el catalizador, pero tan lentamente que no era apreciado. El catalizador produce un aumento de la velocidad de reacción, antes tan pequeño, que se hubiera tardado un inmenso lapso en apreciarla de modo sensible.

Influencia de los cambios de temperatura y presión sobre el equilibrio; ley general de Le Chatelier.

La presión y la temperatura tienen una gran influencia sobre los equilibrios químicos.

Con respecto a la temperatura, VAN'T HOFF dio la siguiente ley: **cuando se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio la reacción se desplazará en el sentido en que absorba más calor; si la reacción es endotérmica (absorbe calor), el des-**

plazamiento será en sentido directo, mientras que si fuera exotérmica lo hará en el sentido inverso.

Algo análogo sucede con los cambios de presión. Al aumentar la presión, el sistema se desplazará en el sentido de producir cuerpos de menor volumen. Así, por ejemplo, en la reacción:

$$I_2 + H_2 \Longleftrightarrow 2IH$$

como quiera que *un* volumen de yodo reacciona con *un* volumen de hidrógeno para dar *dos* volúmenes de IH (tratándose de gases el número de moles equivale al número de volúmenes que reacciona), el aumento de presión no producirá en ella el menor desplazamiento. Por el contrario, en la reacción:

$$N_2 + 3H_2 \Longleftrightarrow 2NH_3$$

como en ésta la unión de *1* vol de N_2 con *3* vol de H_2 sólo da *2* vol de NH_3, el aumento de presión desplazará la reacción en el sentido directo.

Generalizando las experiencias indicadas, Le Chatelier enunció su ley:

Toda modificación introducida en las condiciones de un sistema en equilibrio produce un desplazamiento del mismo en el sentido de restablecer las condiciones iniciales.

Al aumentar la concentración de un cuerpo, el equilibrio se desplaza tendiendo a eliminar ese exceso, de tal manera que la concentración del mismo vuelva a ser la primitiva. Al aumentar la temperatura, la reacción se desplaza en el sentido de producir los cuerpos que, por absorber calor en su formación, consigan reducir la temperatura a la inicial. Al aumentar la presión, el desplazamiento tenderá a producir cuerpos del menor volumen para que así se restablezca la menor presión original.

Por todo ello, también se ha enunciado la ley de Le Chatelier de la siguiente forma: **toda variación en alguna de las condiciones de un sistema en equilibrio produce un desplazamiento que se oponga a la causa que lo produce.**

Reacciones fotoquímicas; reacciones del cloro con el hidrógeno; reacciones en cadena.

La luz, como una de tantas manifestaciones de la energía, es también capaz de producir o activar reacciones químicas. La fotosíntesis es la síntesis de cuerpos orgánicos activada por la luz y catalizada por la clorofila de las plantas verdes. La síntesis del ClH se cataliza por la luz solar. Sobre la acción de la luz existen dos leyes:

a) Ley de Grothus, que establece: **sólo es efectiva para efectos químicos la luz absorbida** (téngase en cuenta que la luz que reciben los cuerpos es en parte absorbida y en parte reflejada).

b) Ley de Einstein: **una molécula de sustancia reaccionante se puede activar por la absorción de un cuanto de luz.**

Con respecto a la primera ley hay que considerar que para que haya absorción de luz es precisa la presencia de alguna sustancia coloreada; en los casos citados, la clorofila y el cloro, respectivamente.

Respecto a la segunda, debe tenerse en cuenta que un cuanto de luz que activa una reacción puede ser causa de que los productos de la misma originen a su vez a otras reacciones.

Parece oportuno aclarar con dos ejemplos esta última ley.

Una mezcla de Cl_2 y H_2 al recibir la luz produce, por reacción fotoquímica, ClH:

$$Cl_2 + H_2 \Longleftrightarrow 2ClH$$

El cloro, sustancia coloreada, absorbe luz y es el compuesto fotoquímicamente activo cuya molécula, al recibir un cuanto de luz, se divide en dos átomos:

$$Cl_2 \longrightarrow Cl + Cl$$

estos átomos de cloro reaccionan con el hidrógeno molecular rompiendo sus moléculas de esta forma:

$$Cl + H_2 \longrightarrow ClH + H \qquad [8]$$

Ahora, estos átomos de H actúan sobre otra molécula de cloro, rompiéndola en dos átomos:

$$H + Cl_2 \longrightarrow Cl + ClH \qquad [9]$$

con lo que los átomos de cloro que quedan libres verificarán la reacción [8]. Entonces vuelve a resultar [9] y así indefinidamente, apareciendo una verdadera cadena de reacciones en la que un incalculable número de moléculas han reaccionado simplemente por la absorción, por una sola molécula del cloro, de un cuanto de luz.

Parece entonces que, para conseguir una acción fotoquímica, bastaría iniciarla con lo que la reacción proseguiría indefinidamente. La realidad, sin embargo, no es ésta; llega un momento en que simplemente el choque entre dos átomos de Cl o de éstos con la pared recomponen la molécula original rompiéndose la cadena, lo cual explica por qué, en general, se necesita la acción continuada, o al menos no instantánea, de la luz.

Otro ejemplo interesante tiene lugar en la atmósfera: si una molécula de O_2 absorbe un cuanto de luz (precisamente del ultravioleta lejano):

$$O_2 \rightleftharpoons 2O$$

Este O atómico, a su vez y ya por razones térmicas, sin absorción de nuevos cuantos de luz, reacciona con otra molécula de oxígeno y da:

$$2O_2 + 2O \rightleftharpoons 2O_3$$

o sea dos moléculas de ozono por cada cuanto absorbido. Pero también este ozono puede destruirse:

$$O_3 + O \rightleftharpoons 2O_2$$

con lo que se tiene una reacción fotoquímica en equilibrio.

Todo ello da lugar a que a unos 30 km de altura haya una capa de atmósfera (la llamada ozonosfera), con bastante ozono, que absorbe a su vez la mayor parte de la luz ultravioleta, pues el ozono es capaz de, absorbiendo otro cuanto de luz (esta vez del ultravioleta más próximo), dar como consecuencia:

$$O_3 \rightleftharpoons O + O_2$$

Todas estas reacciones tienen la utilidad de que, al absorber grandes cantidades de luz ultravioleta, evitan que este tipo de radiaciones lleguen a la superficie en cantidades nocivas, ya que por su acción destructora sobre muchas moléculas orgánicas éstas no existirían si no llegara la luz convenientemente "filtrada" por el proceso referido.

Equilibrio en sistemas heterogéneos; descomposición térmica de óxidos y carbonatos.

Cuando en una reacción el sistema es heterogéneo, es decir, cuando en él hay un líquido puro, o un cuerpo no soluble, etc., en la expresión de equilibrio no es preciso tener cuenta ese líquido puro o sólido insoluble, ya que su concentración no puede variar, es constante. Como ejemplo característico se tiene la descomposición térmica del CO_3Ca. La reacción es la siguiente:

$$CO_3Ca \rightleftharpoons CO_2 + OCa$$

Como quiera que tanto el carbonato cálcico como el óxido cálcico son insolubles, sus concentraciones son invariables en el equilibrio. Así, pues, será el CO_2 el único cuya concentración, mejor dicho, cuya presión parcial (por tratarse de un cuerpo gaseoso) haya que tener en cuenta *:

$$K_p = P_{CO_2}$$

En este caso es la presión del CO_2 la que ha de ser constante. Si este cuerpo se consume o desaparece, la reacción se desplazará en el sentido necesario (mayor descomposición del CO_3Ca), para restablecer la presión primitiva. Si por el contrario se añadiera CO_2, al aumentar el valor de P_{CO_2} la reacción se desplazaría en sentido inverso para que se forme CO_3Ca, consumiendo CO_2, y la presión de éste recobre el valor inicial que le corresponde a la temperatura dada. Otro tanto podría decirse de la reacción:

$$2BaO_2 \rightleftharpoons 2BaO + O_2$$

en la que sólo cuenta como variable la presión del oxígeno:

$$K_p = P_{O_2}$$

Entre la K_c (en función de las concentraciones) y K_p (en función de las presiones parciales) existe una clara relación. Sea la reacción:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

* Aunque tanto el CO_3Ca como el CaO tienen, como todos los sólidos, una cierta presión de vapor, al ser ésta constante para cada temperatura resulta constante en el caso de esta reacción.

aplicándole la L. A. M.:

$$K_c = \frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b} \qquad [10]$$

y suponiendo que todos los compuestos que intervienen se encuentran en estado gaseoso:

$$K_p = \frac{P_D{}^d \cdot P_C{}^c}{P_A{}^a \cdot P_B{}^b} \qquad [11]$$

A partir de la ecuación de los gases perfectos, pueden relacionarse la concentración y la presión parcial:

$$pv = nRT$$

$$p = \frac{n}{v} RT = cRT \qquad [12]$$

Sustituyendo en [11] los valores deducidos en [12]:

$$K_p = \frac{[D]^d(RT)^d[C]^c(RT)^c}{[A]^a(RT)^a[B]^b(RT)^b}$$

y reagrupando términos:

$$K_p = \frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b}(RT)^{(d+c)-(a+b)}$$

es decir:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

donde Δn representa la variación que se produce en el número de moles, entre uno y otro miembro.

Cuando el número de moles no experimenta variación:

$$K_p = K_c$$

CAPITULO XI

LAS REACCIONES QUIMICAS EN MEDIO ACUOSO

Estudio del agua: características de la molécula.

La gran abundancia del agua en la Naturaleza, unida a sus especiales propiedades, hacen de ella uno de los compuestos químicos más importantes, con una inmensa gama de aplicaciones.

El agua fue considerada durante muchos siglos como un elemento químico. En 1781, CAVENDISH descubrió que se producía agua al arder hidrógeno en presencia del aire. Posteriormente, LAVOISIER determinó definitivamente que el agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

Químicamente es un hidruro de oxígeno, con unas propiedades que están muy exaltadas con respecto a las del resto de los hidruros de este grupo: azufre, selenio y teluro.

El hidrógeno y el oxígeno se unen por enlace covalente para dar las moléculas de agua. El oxígeno tiene seis electrones en su capa externa y el hidrógeno una sola capa, con un único electrón. Propiamente, se forman dos pares electrónicos, compartidos por el átomo

H : O : H

de oxígeno con cada uno de los dos hidrógenos. Pero el oxígeno es mucho más electronegativo, y atrae con mayor fuerza a los electrones que, prácticamente, pasan por completo a su envolvente externa, formando el ion oxígeno con dos cargas negativas. Si este ion estuviera aislado, tendría simetría esférica, es decir, la carga crearía un campo eléctrico de igual intensidad en todas las direcciones. El hidrógeno ha perdido su único electrón, y de él sólo queda el núcleo, o sea un protón. El ion oxígeno no está aislado, sino que se encuentra sometido a la acción del campo creado por los dos protones, por lo

que tiene que dejar la simetría esférica, para adoptar la tetraédrica (Fig. 11-1, *a*), en la que las dos cargas se reparten en cuatro mitades que se disponen en los vértices de un tetraedro.

Ahora el ion $O^=$ atrae a los dos H^+. Si el ion H^+ fuera un ion cualquiera, sería atraído hasta que su envolvente electrónica hiciera contacto con la del $O^=$. Pero el ion hidrógeno *no tiene envolvente*

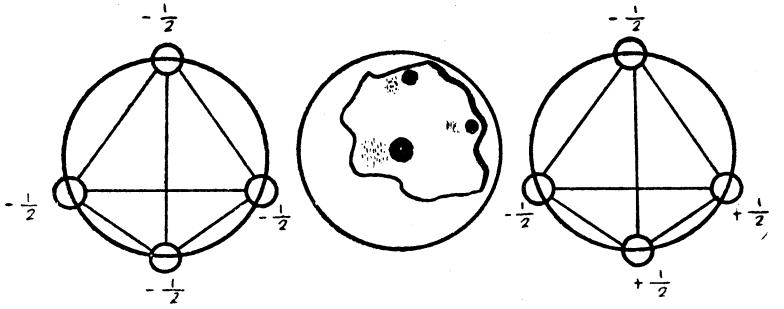


FIG. 11-1. *a)* Simetría tetraédrica del $O^=$. *b)* Posición de los protones dentro del $O^=$. *c)* Polos de la molécula de agua.

electrónica y, al ser atraído por el $O^=$, penetra dentro de su envolvente. Esta penetración cesa cuando la cercanía del núcleo y la repulsión que éste ejerce sobre los protones compensa la atracción electrostática, quedando aquéllos en una posición de equilibrio (figura 11-1, *b*). Esta posición de equilibrio está cercana al exterior, pues los protones no pueden penetrar mucho, ya que en el oxígeno sólo hay dos capas electrónicas y el núcleo está cercano, por lo que el campo eléctrico se manifiesta al exterior, compensando la carga negativa, y estableciendo carga positiva en dos de los vértices del tetraedro (Fig. 11-1, *c*).

Por esta causa, la molécula del agua es fuertemente dipolar.

Enlace por hidrógeno. Normalmente, una molécula de agua no se encuentra aislada, sino en presencia de otras muchas. Todas ellas se orientan, por sus polos positivos y negativos, y se unen por fuerzas de Van der Waals de orientación. Cada molécula se rodea de

otras cuatro (Fig. 11-2, *a*). Los protones de cada molécula, que se encuentran en el interior del ion $O^{=}$, salen a la superficie, estableciendo contacto con dos moléculas (Fig. 11-2, *b*). Este tipo de unión se ha llamado durante mucho tiempo "puente de hidrógeno", pero modernamente se le denomina *enlace por hidrógeno,* ya que constituye un verdadero y definido tipo de enlace. Es una unión fuerte y de carácter iónico bastante acusado.

En la ordenación de las moléculas del agua, cada oxígeno se rodea de cuatro hidrógenos, y cada hidrógeno de dos oxígenos. El número de coordinación es, pues, 4:2, y corresponde a la estructura del agua en estado sólido, es decir, a la del hielo.

Interpretación de las propiedades del agua.

Densidad. En todos los cuerpos la densidad disminuye al aumentar la temperatura. Este comportamiento es lógico: El aumento de temperatura produce una mayor agitación térmica de las moléculas, átomos o iones, según el tipo de compuesto, y ocupan un volumen mayor, para una misma masa, por lo cual disminuye la densidad.

Sin embargo, la densidad del agua presenta anomalías. Experimentalmente se han obtenido los datos que se recogen en la tabla 11-I. Llevando estos datos a una gráfica, se obtiene la curva de

TABLA 11 - I

Variación de la densidad del agua con la temperatura

Temperatura en °C	Densidad
0 (hielo)	0,9168
0 (agua)	0,999868
4	1,000000
10	0,999727
15	0,999126
20	0,998230
25	0,997071

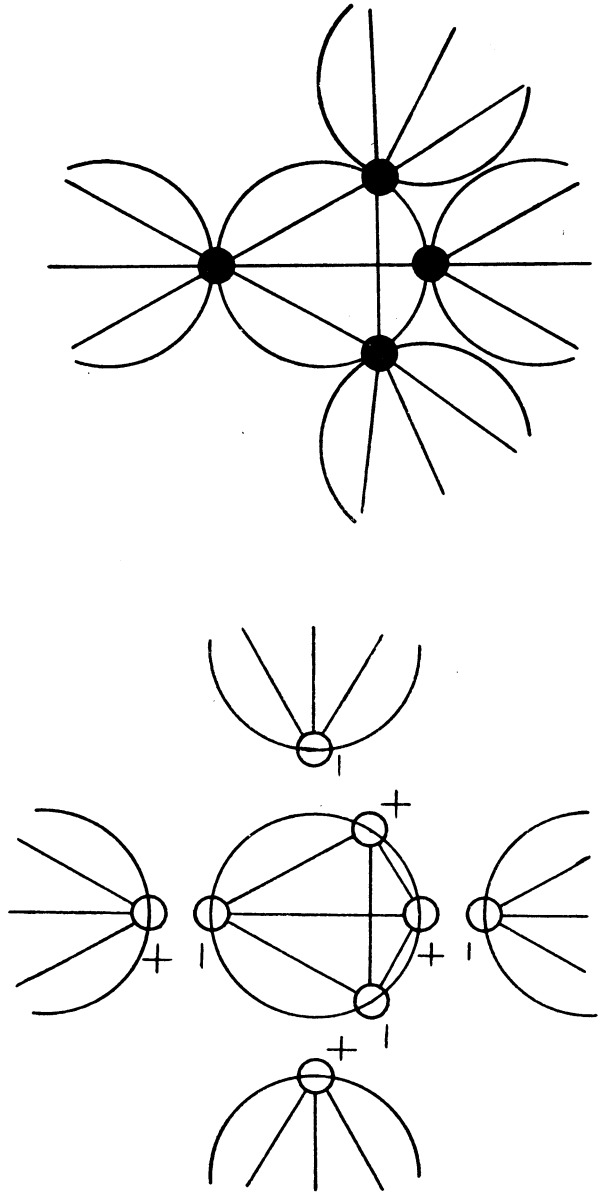


FIG. 11-2. *a)* Orientación de las moléculas del agua. *b)* Enlace por hidrógeno en el agua.

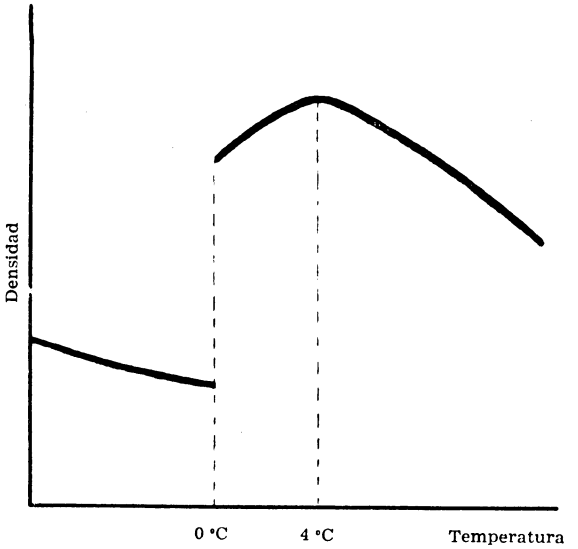


FIG. 11-3. Representación gráfica de la tabla 11-I.

la figura 11-3, en la que se aprecia cómo la densidad del agua varía según el caso general hasta los 0 °C y desde 4 °C en adelante. Pero en el citado intervalo se aprecian dos anomalías características:

a) Al pasar el agua de sólido a líquido se produce un brusco aumento de la densidad.

b) Entre 0 y 4 °C, la densidad aumenta, en contra de la ley general.

La estructura cristalina del hielo corresponde a la de una variedad del SiO_2, llamada *tridimita*. La coordinación es baja, 4 : 2. Cabe suponer que en el agua la coordinación aumenta, al producir el cambio de estado una nueva ordenación, con una densidad mayor. Si a cada molécula de agua la rodearan otras doce, la densidad, calculada teóricamente, sería 1,84, valor que se aleja mucho de la realidad, e indica que la coordinación es de orden mucho menor.

Se ha conseguido estudiar el agua por medio de las técnicas de rayos X, obteniéndose bandas dispersas, junto con otras de difracción, perfectamente definidas, que indican, sin lugar a dudas, una ordenación cristalina en el agua líquida, lo cual no sucede en ningún otro líquido. En definitiva, el agua líquida presenta una estructura

similar a la del *cuarzo,* otra forma del SiO_2, de la que se diferencia en la existencia de un cierto desorden, debido a la movilidad de las moléculas y sus correspondientes vibraciones.

Así, pues, las estructuras del hielo y del agua tienen las mismas diferencias que las de la tridimita y el cuarzo, y siendo la densidad de aquélla notablemente menor que la de éste:

Densidad de la tridimita:	2,300
Densidad del cuarzo:	2,655

queda explicado claramente el aumento de densidad que acompaña el paso de sólido a líquido.

El agua es un líquido con una estructura *seudocristalina;* la distancia entre las moléculas no se mantiene constante a causa de las vibraciones, y las agrupaciones moleculares del agua, conjuntos de tetraedros, tienen un carácter dinámico, conservando una estructura parecida a la del cuarzo.

Al aumentar la temperatura entre 0 y 4 °C se produce la otra anomalía, consistente en un aumento de la densidad: A partir de 0 °C se producen simultáneamente dos efectos contrarios. Por una parte, la agitación térmica causa un desprendimiento de cierto número de moléculas, que se separan de la red principal y originan un aumento de volumen y una disminución de la densidad. Por otra parte, una apreciable cantidad de estas moléculas que se han separado penetra en los huecos de la red, con lo que hacen a ésta más compacta, es decir, más densa. Hasta 4 °C predomina el segundo de estos efectos, y la densidad llega a alcanzar un valor máximo. Desde los 4 °C en adelante, la agitación térmica se hace mayor, las moléculas se separan y la densidad disminuye ya progresivamente, de una manera normal.

Viscosidad. **Es la resistencia que ofrecen las moléculas a resbalar unas sobre otras.**

La viscosidad del agua es alta, lo cual es lógico, pues las moléculas están enlazadas en la red seudocristalina, siendo difícil que puedan desprenderse individualmente y resbalar unas sobre otras.

Sin embargo, la viscosidad del agua disminuye mucho con la temperatura, pues la agitación térmica va venciendo la atracción debida a los polos, y las distancias intermoleculares se hacen mayores.

Constante dieléctrica. En un compuesto iónico, la unión se verifica por fuerzas electrostáticas de Coulomb. Entre dos iones de signo contrario existe una fuerza de atracción de un valor determinado. Si estos dos iones se introducen en el seno de un líquido que posee momento dipolar, las moléculas del líquido se disponen entre los dos iones, orientando sus polos (Fig. 11-4). La consecuencia es que la atracción de los iones entre sí es menor, las fuerzas de su enlace se debilitan y adquieren un valor menor al primitivo. Las moléculas del líquido crean un campo eléctrico de resultante contraria a la del formado por los iones, y, en consecuencia, éste disminuye.

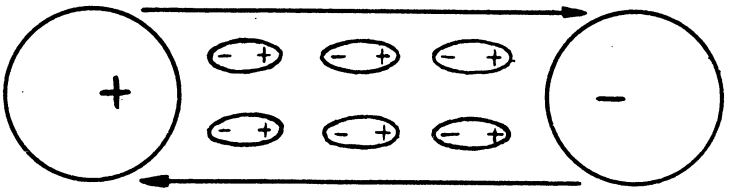


FIG. 11-4. Influencia de la constante dieléctrica.

La *constante dieléctrica* de un líquido, *D,* mide la disminución que experimentan las fuerzas de Coulomb, entre dos iones situados en el seno del mismo. Para el agua, *D* alcanza un valor muy elevado, del orden de 80; quiere esto decir que las fuerzas de atracción entre dos iones, dentro del agua, se hacen 80 veces menores, y por ello el agua es un gran disolvente de compuestos iónicos. No se disuelven en ella los compuestos apolares, excepto algunos, que lo hacen en muy pequeña proporción.

TABLA 11 - II

Valores de la constante dieléctrica para algunos disolventes

DISOLVENTE	D
FH	83,6
H_2O	81,7
$C_3H_5—NO_2$	35,4
$CH_3—CH_2OH$	25,2
NH_3	22
$CH_3—CO—CH_3$	21,4

En la tabla 11-II se dan valores de la constante dieléctrica para algunos de los principales disolventes. El único cuyo valor supera al del agua es el ácido fluorhídrico, pero esta pequeña diferencia queda sobradamente compensada por la gran abundancia del agua y la facilidad de su manejo.

Electrólitos.

Los cuerpos que conducen la electricidad se llaman conductores, y aquellos que impiden su paso son aisladores.

Los metales, merced al gas electrónico, permiten el paso de la corriente, al establecerse un tránsito de electrones. En la conducción de la corriente a través de los metales no se produce reacción química de ninguna clase: Al cesar el paso de la electricidad, el conductor aparece exactamente igual que antes, sin haber sufrido ningún cambio. Este tipo de conductores se llama de *primera especie.*

Al fundir un compuesto iónico, los iones salen de la red cristalina y adquieren una libertad que les permite moverse y orientarse. Lo mismo ocurre al disolverlo: Los iones pierden su primera ordenación, y pasan al seno del disolvente, donde están dotados de movimiento.

Hay que advertir que los iones de una disolución no se encuentran de la misma forma que los iones aislados. El hecho de que un compuesto iónico se disuelva indica que el disolvente es polar, poseyendo sus moléculas momento dipolar. Cada ion de la sustancia disuelta, soluto, se rodea de un cierto número de moléculas del disolvente (Fig. 11-5). Este fenómeno recibe el nombre de *solvatación,* y en el caso particular en que el disolvente es el agua, *hidratación.*

Los compuestos iónicos, tanto fundidos como en disolución, conducen la electricidad, pero el paso de ésta va acompañado de una serie de procesos y reacciones químicas, que causan su descomposición. Se les llama conductores de *segunda especie* o *electrólitos.*

El fenómeno de la conducción de la electricidad a través de los electrólitos recibe el nombre de *electrólisis.*

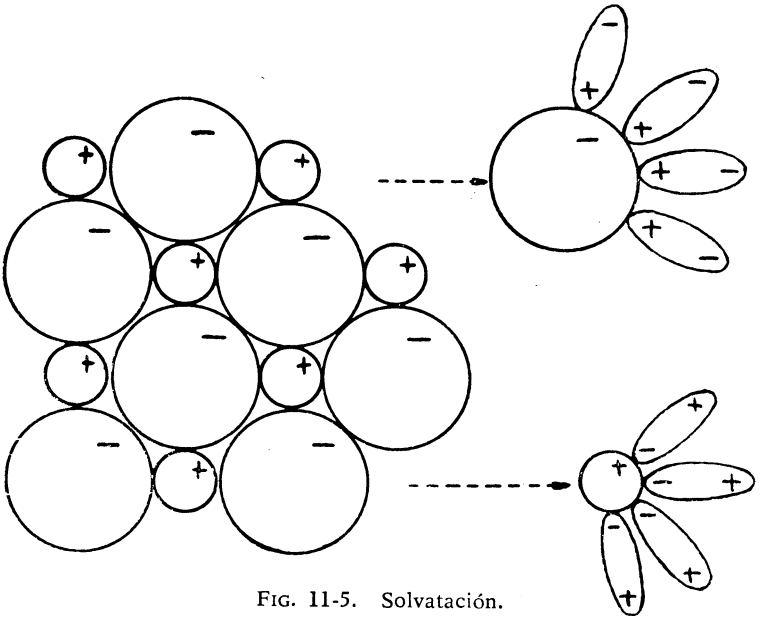


FIG. 11-5. Solvatación.

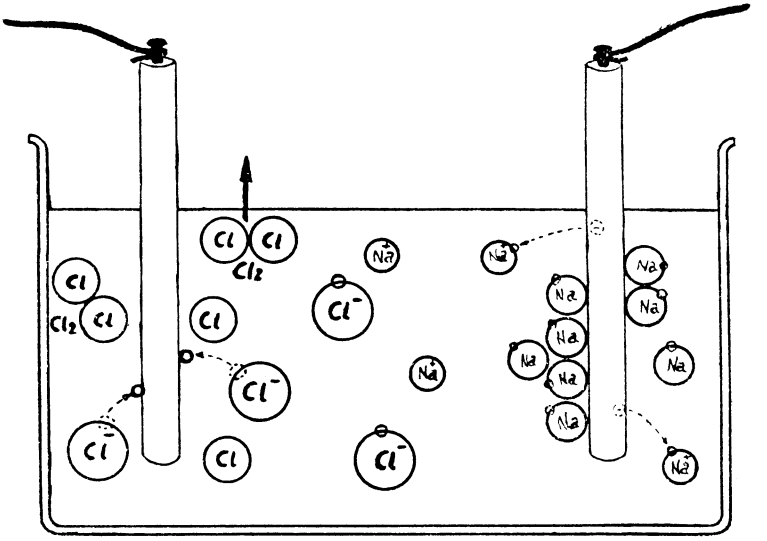


FIG. 11-6. Electrólisis del cloruro sódico fundido.

Electrólisis. Leyes de Faraday.

Fue, en principio, estudiada por DAVY y BERZELIUS, pero quien lo abordó y resolvió por completo fue FARADAY, en el primer cuarto del siglo XIX.

En un recipiente llamado *cuba electrolítica* o *voltámetro,* en el que se deposita el electrólito fundido o disuelto, se introducen dos *electrodos,* entre los cuales se establece un potencial eléctrico. Por efecto del campo eléctrico, los iones se orientan: Los negativos se llaman aniones porque se dirigen al polo positivo, llamado *ánodo,* y los positivos, cationes, van al *cátodo.*

Electrólisis del cloruro sódico fundido. Al fundir el ClNa, sus iones adquieren movilidad. Si se encuentran sometidos a un campo eléctrico, dentro de una cuba electrolítica, los iones Cl^- se encaminan hacia el ánodo, y los Na^+ al cátodo (Fig. 11-6).

En los electrodos se desarrollan los siguientes procesos:

Cátodo. Los electrones de que está formada la corriente eléctrica se depositan sobre los iones Na^+; cada ion capta un electrón y se transforma en átomo neutro, depositándose sobre el cátodo:

$$Na^+ + 1e \longrightarrow Na$$

Anodo. Los iones Cl^- ceden al ánodo su exceso de carga. Cada uno pierde un electrón y se convierte en átomo. Estos átomos se unen por parejas, formando moléculas de cloro que, por ser gaseoso, se desprenden:

$$Cl^- \longrightarrow Cl + 1e$$
$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

Electrólisis del ácido sulfúrico disuelto. El agua pura no es conductora de la electricidad, pero sí lo es cuando se disuelve en ella un electrólito. Al disolver el ácido sulfúrico en agua se producen iones sulfato e iones hidrógeno:

$$SO_4H_2 \longrightarrow SO_4^= + 2H^+$$

Cátodo. Los iones hidrógeno captan cada uno un electrón, transformándose en átomos que, al unirse de dos en dos, producen moléculas que se desprenden:

$$H^+ + 1e \longrightarrow H$$
$$H + H \longrightarrow H_2$$

Anodo. El ion sulfato posee dos cargas negativas, es decir, dos electrones que pasan al ánodo, quedando libre SO_4 neutro, que no es estable, y se descompone en anhídrido sulfúrico y un átomo de oxígeno. Los átomos de oxígeno se unen en moléculas que se desprenden. Por su parte el SO_3, en presencia del agua de la disolución, regenera ácido sulfúrico, a partir del cual aparecen nuevos iones $SO_4^=$ y H^+, repitiéndose el proceso indefinidamente, mientras quede agua en la cuba electrolítica:

$$\begin{aligned} SO_4^= &\longrightarrow SO_4 + 2e \\ SO_4 &\longrightarrow SO_3 + O \\ O + O &\longrightarrow O_2 \\ SO_3 + H_2O &\longrightarrow SO_4H_2 \end{aligned}$$

La electrólisis del ácido sulfúrico produce O_2 y H_2, es decir, sucede como si la corriente eléctrica produjera la descomposición del agua en sus elementos.

Los procesos anódico y catódico tienen lugar con absoluta simultaneidad. En el mismo instante "sale" un número de electrones por el cátodo, y otro número igual "entra" por el ánodo. Obsérvese que los electrones no circulan, en absoluto, por el interior de la cuba, hasta tal punto que puede aislarse el *anolito,* líquido que circunda el ánodo del *catolito,* sin que el fenómeno se interrumpa.

Leyes de Faraday. Basándose en sus resultados experimentales, Faraday elaboró las leyes que regulan la electrólisis:

PRIMERA LEY. **Las cantidades de sustancia que se depositan en los electrodos de una cuba electrolítica son directamente proporcionales a las cantidades de electricidad que hayan circulado.**

Como la cantidad de electricidad es igual al producto de la intensidad por el tiempo, puede sustituirse q por este producto, en la expresión de la ley:

$$q = I \cdot t$$

SEGUNDA LEY. **Si por distintas cubas electrolíticas, que contienen diferentes electrólitos, se hace pasar la misma cantidad de electricidad, en los electrodos se depositan cantidades de sustancia en proporción directa a sus equivalentes químicos.**

Cuidadosas medidas trajeron como consecuencia la determinación de la electricidad necesaria para depositar el equivalente gramo de cualquier elemento, cantidad que resultó ser del orden de 96 500 coulombios, valor que se conoce con el nombre de *número de Faraday.*

A partir de estas leyes, es fácil resolver cualquier problema relacionado con la electrólisis. Puede calcularse, y es un dato de gran valor, qué peso de un elemento determinado se deposita al paso de una cantidad cualquiera de electricidad:

$$\frac{Eq}{96\,500}=\frac{Q}{q}, \quad \text{de donde} \quad Q=\frac{Eq}{96\,500}\cdot q$$

Q = cantidad depositada.
Eq = equivalente gramo de la sustancia.
q = cantidad de electricidad.

y como

$$\text{Equivalente gramo}=\frac{\text{Peso molecular}}{\text{Valencia}} \quad \text{y} \quad q=I\cdot t$$

resulta

$$Q=\frac{\frac{Pm}{V}}{96\,500}\cdot I\cdot t$$

Finalmente, al cociente $\frac{Pm/V}{96\,500}$ se le denomina *equivalente electroquímico, e,* y representa la cantidad de sustancia que se deposita en los electrodos al paso de un culombio de electricidad. Con todo ello, la expresión se convierte en:

$$Q=e\cdot I\cdot t$$

Aplicaciones industriales de la electrólisis.

Electrólisis del cloruro sódico disuelto. Como ánodo se utiliza el carbono, y como cátodo, hierro (y en ocasiones, mercurio).

En una disolución acuosa de cloruro sódico existen los iones Na^+, OH^-, Cl^- y H_3O^+. Si se utiliza cátodo de hierro, las reacciones químicas conducen a la formación de cloro, que se desprende, e hi-

dróxido sódico, que queda disuelto, desprendiéndose hidrógeno en el cátodo. Es decir, teóricamente puede suponerse que las reacciones que tienen lugar son:

cátodo $2H_2O + 2e \Longleftrightarrow H_2 + 2OH^-$
ánodo $2Cl^- \Longleftrightarrow Cl_2 + 2e$

Sin embargo, las cosas no transcurren de un modo tan sencillo, pues pueden presentarse reacciones secundarias que es preciso evitar:

a) El cloro formado puede reaccionar con el agua:

$$Cl_2 + H_2O \Longleftrightarrow Cl^- + H^+ + ClOH$$

Hay, pues, que evitar la disolución del cloro, lo cual se consigue aumentando la concentración del cloruro sódico y la temperatura.

b) Si la concentración de la lejía alcalina (disolución de NaOH) llega a hacerse muy elevada, el ion OH^- se descarga en el ánodo:

$$2OH^- \Longleftrightarrow H_2O + 1/2\, O_2 + 2e$$

formándose O_2 que impurifica el cloro. Es decir, se consume corriente no sólo inútilmente, sino en perjuicio de la calidad del producto obtenido.

Este inconveniente se evita impidiendo que la sosa cáustica alcance concentraciones elevadas, para lo cual se mantiene un flujo constante de salida de la lejía alcalina.

c) El cloruro sódico siempre lleva como impureza algo de sulfato. El ion sulfato reacciona con los hidroxilos:

$$SO_4^= + 2OH^- \Longleftrightarrow SO_4H_2 + O_2 + 2e$$

produciéndose el mismo inconveniente que en *b)*. El sulfato se elimina previamente añadiendo cloruro de bario:

$$SO_4^= + Cl_2Ba \Longleftrightarrow SO_4Ba + 2Cl^-$$

con el que da sulfato de bario, sustancia muy insoluble, que precipita.

Los aparatos más utilizados en la electrólisis del cloruro sódico disuelto son las células Hooker's (Fig. 11-7), pues dan un rendimiento superior a las demás. Consisten en una caja de cemento; los ánodos de grafito están insertados en plomo en el fondo de la caja; la corriente llega hasta el plomo a través de un hilo de cobre. Los

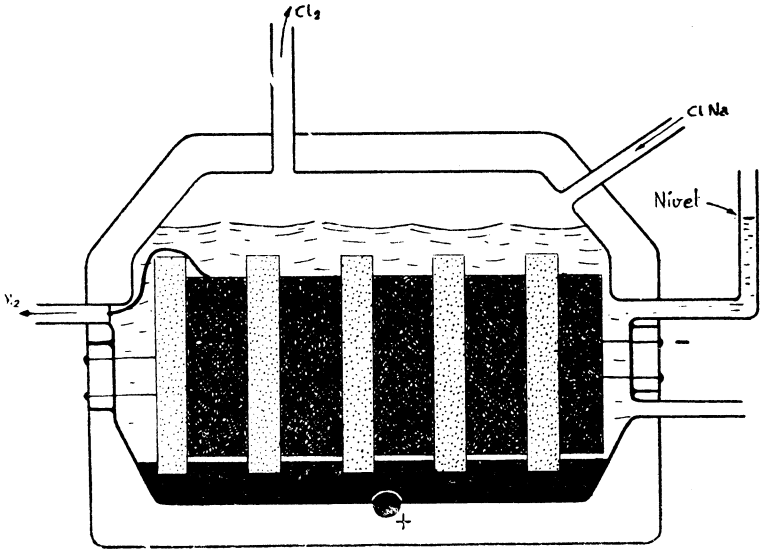


FIG. 11-7. Célula Hooker's.

cátodos de hierro están entre los ánodos, tienen forma de rejillas, recubiertas con amianto que hace de diafragma por donde pasan los protones, que, una vez descargados, pasan al colector general de hidrógeno que rodea a la célula.

Refino electrolítico del cobre. El cobre obtenido a partir de las piritas nunca tiene una gran pureza, y cuando ésta es necesaria se recurre a purificarlo por electrólisis.

En esta electrólisis el cátodo está formado por cobre puro, el cobre a purificar hace de ánodo, siendo el electrólito sulfato cúprico (Fig. 11-8).

El electrólito se disocia:

$$SO_4Cu \Longleftrightarrow SO_4^{=} + Cu^{++}$$

Reacciones anódicas. Al ánodo van los iones $SO_4^{=}$, que se descargan:

$$SO_4^{=} \Longleftrightarrow SO_4 + 2e$$

El SO_4 es inestable y ataca al cobre:

$$SO_4 + Cu \Longleftrightarrow SO_4^{=} + Cu^{++}$$

regenerándose $SO_4^=$, que continúa el proceso, y pasando cobre a la disolución en forma de Cu^{++}.

Reacción catódica. En el cátodo se descargan los iones Cu^{++}, que se incorporan a la barra:

$$Cu^{++} + 2e \Longleftrightarrow Cu$$

En el fondo de la cuba se depositan barros formados por las im-

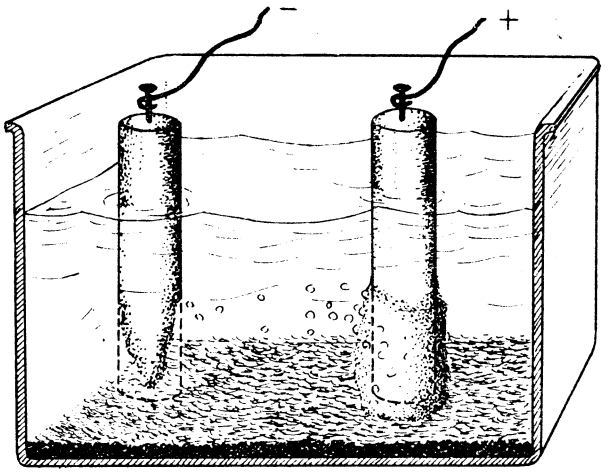


FIG. 11-8. Refino electrolítico del cobre.

purezas del ánodo, y de los que se benefician oro y plata entre otros metales.

Conductividad de las disoluciones de electrólitos.

Sabido que los electrólitos disueltos conducen la corriente eléctrica, es necesario averiguar de qué depende la magnitud de la conductividad. Lógicamente, el factor fundamental estriba en el número de iones que contenga la disolución del electrólito.

Experimentalmente se conoce si el número de iones es grande o pequeño, por la intensidad de la corriente que atraviesa la disolución. Sustancias como el azúcar o el almidón, que no son iónicas en ningún grado, no dejan pasar ninguna corriente. En disoluciones de

amoniaco o de ácidos orgánicos, se aprecia una pequeña intensidad, y ésta es grande cuando se trata de un ácido mineral o un hidróxido alcalino.

La conductividad se mide en la llamada *célula de conductividad* (Fig. 11-9), constituida por dos paredes de platino, colocadas a la

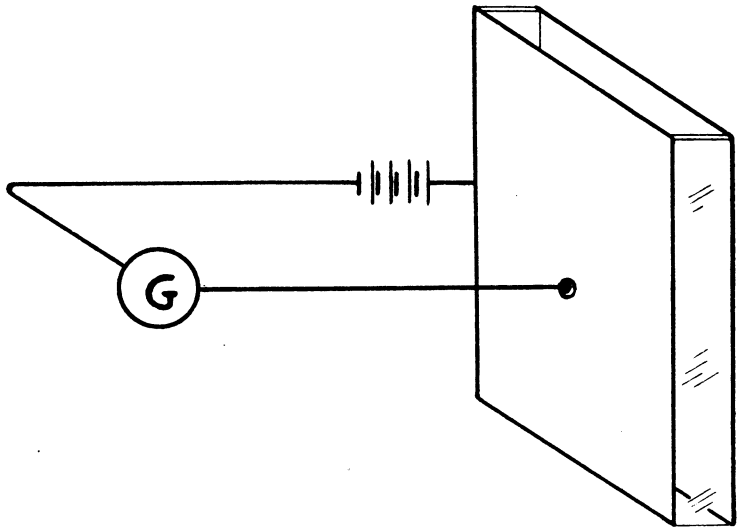


FIG. 11-9. Célula de conductividad.

distancia de un centímetro. Las paredes estrechas y el suelo son de vidrio. El aparato se completa, exteriormente, con una batería y un galvanómetro, que aprecia el paso de corriente.

Las medidas se realizan con soluciones preparadas siempre con un equivalente gramo de la sustancia y las cantidades de agua necesarias para alcanzar distintas concentraciones. La conductividad medida en estas condiciones se llama *conductividad equivalente* y se representa por Λ; viene dada por el número de amperios de la corriente que circula.

La conductividad aumenta al disminuir la concentración (figura 11-10). El valor máximo se obtendría cuando la concentración fuese cero, valor que, naturalmente, no es posible alcanzar. Sin embargo, puede obtenerse una *dilución infinita* al añadir, sobre un equivalente gramo de la sustancia, una cantidad infinita de disolven-

te. (El término infinito es relativo; en este caso se considera infinita una cantidad de disolvente lo suficientemente grande para que las partículas del soluto se encuentren tan alejadas unas de otras que no se produzca ninguna interacción.) En estas condiciones se halla la *conductividad límite,* Λ_0. Estos valores son muy difíciles de hallar

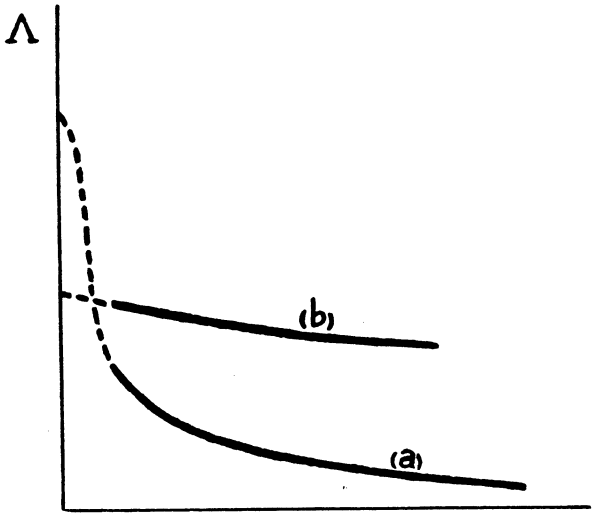


FIG. 11-10. *a)* Conductividad en un electrólito débil. *b)* Conductividad en un electrólito fuerte.

en la práctica, por las enormes dimensiones que sería necesario dar a la célula de conductividad (para una disolución 0,01 normal, la célula debe tener un volumen de cien litros), por lo que se calculan por extrapolación en las gráficas (Fig. 11-10).

Teoría de la disociación de Arrhenius: grado de disociación.

ARRHENIUS elaboró, en 1883, la primera teoría acerca de la disociación electrolítica. Afirmó que, en una disolución, las moléculas se encuentran en equilibrio con sus propios iones:

$$ClNa \rightleftharpoons Cl^- + Na^+$$
$$CH_3—COOH \rightleftharpoons CH_3—COO^- + H^+$$

Hay que tener en cuenta que en aquellos tiempos aún se creía que los compuestos iónicos estaban formados por moléculas. Sin embargo, los conocimientos modernos acerca de la estructura cristalina de las sustancias iónicas no modifican en absoluto los términos de esta teoría.

Según ARRHENIUS, cuanto mayor sea la dilución, más grande es el número de iones que produce una sustancia determinada. Definió *el grado de disociación* como **la proporción de moléculas que se hallan disociadas en sus iones.** En el equilibrio:

$$CH_3—COOH \rightleftharpoons CH_3—COO^- + H^+$$

si hay α moléculas disociadas, se encontrarán α iones $CH_3—COO^-$, α iones H^+, quedando sin disociar $1-\alpha$ moléculas de $CH_3—COOH$. Por tanto, para una concentración c, se puede escribir:

$$\underset{c(1-\alpha)}{CH_3—COOH} \rightleftharpoons \underset{c\alpha}{CH_3—COO^-} + \underset{c\alpha}{H^+}$$

y, aplicando la ley de acción de masas:

$$K = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

El número de iones aumenta con la dilución, pues el estar más alejados impide que se reagrupen formando la molécula inicial. A dilución infinita, todas las moléculas están disociadas, y el número de iones es el máximo posible. Por tanto, se puede calcular α a partir de los datos de conductividad:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

ya que Λ_0 se obtiene cuando todos los iones están en la disolución, y Λ cuando sólo está una parte de ellos. Así, este cociente da la cantidad relativa de iones que hay en una disolución cualquiera, que es, precisamente, α.

Las sustancias de pequeño grado de disociación se llaman *electrólitos débiles,* y *fuertes* son aquellos que están completa o casi completamente disociados.

Limitaciones de la teoría de Arrhenius. Electrólitos fuertes.

Los electrólitos débiles cumplen satisfactoriamente todos los puntos de la teoría de Arrhenius. En cambio, en los electrólitos fuertes aparecen grandes anomalías:

a) No es aplicable la ley de acción de masas. La constante de disociación no se mantiene como tal constante, va creciendo al aumentar la dilución y solamente adquiere un valor realmente constante para concentraciones muy pequeñas.

b) Los descensos crioscópicos y aumentos ebulloscópicos son inferiores a los calculados teóricamente, después de tener en cuenta que todos los iones están en la disolución.

c) Un electrólito fuerte está completamente disociado a cualquier concentración. Como la conductividad equivalente depende únicamente del número de iones, debería mantener un valor constante para todas las concentraciones. Sin embargo, la conductividad de los electrólitos fuertes aumenta al disminuir la concentración, aunque en menor grado que en los electrólitos débiles (Fig. 11-10).

Esta cuestión fue resuelta por DEBYE y HÜCKEL muchos años más tarde. Aceptando el hecho de que la ionización es total en los electrólitos fuertes, observan que a concentraciones altas, y aun normales, la densidad iónica es grande, entre los iones se producen atracciones e interacciones que les privan de libertad de movimientos, haciendo que su actividad disminuya. Si la concentración es pequeña, los iones están más alejados, a dilución infinita no se produce ninguna influencia y las anomalías desaparecen.

Por estas razones, en el tratamiento matemático de las cuestiones referentes a los electrólitos fuertes hay que introducir un factor de corrección, llamado *coeficiente de actividad.*

Al disolverse un compuesto iónico, sus iones pasan al seno del disolvente, quedando allí libres e independientes. Para arrancar los iones de un cristal es necesario aportar una energía, que ha de ser, al menos, igual o ligeramente superior a la que mantiene el ion en la red, es decir, la energía reticular.

El agua es un disolvente polar. Al entrar en contacto con un ion, sus moléculas se orientan, y aparece una fuerza atractiva coulombiana, con el consiguiente desprendimiento de una energía que recibe el nombre de *energía de hidratación.*

Un cristal iónico no es ilimitado. En los vértices, aristas y caras de la superficie existen iones cuya carga no está totalmente compensada. Al introducir un cristal en el agua, todos estos iones son inmediatamente atraídos y, vencida la energía reticular, pasan al seno del disolvente. Después de estos primeros iones son atraídos los siguientes, y el proceso continúa hasta la disolución completa.

El nombre de energía de hidratación se aplica al caso particular del agua, en general se denomina *energía de solvatación.*

La energía de solvatación es tanto mayor cuanto mayor sea el momento dipolar de las moléculas del disolvente. Los compuestos iónicos solamente son solubles en disolventes de momento dipolar alto, pues la fuerte energía reticular necesita, para ser vencida, una energía de solvatación igualmente grande.

CAPITULO XII

REACCIONES DE PRECIPITACION

Se llama *precipitado* al depósito sólido que aparece en el fondo del recipiente que contiene a una disolución, cuando sobre ésta se agrega otra disolución o sustancia sólida, líquida o gaseosa, que favorezca la formación de un compuesto sólido, cuya insolubilidad le hace *precipitar.* Asimismo se producen precipitados al concentrar una disolución de modo que se sobrepase el puntó de saturación.

En un proceso cualquiera, de todas las sustancias que puedan precipitar, lo hace siempre en primer lugar aquella que sea menos soluble en el disolvente utilizado.

Factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos.

La causa de todas las reacciones y fenómenos físicos y químicos hay que buscarla siempre en el balance de energía correspondiente. La tendencia a realizarse un proceso viene dada por la variación de la llamada *energía libre* del sistema, o potencial termodinámico de Gibbs. Esta variación se calcula según la expresión matemática

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG = Variación de la energía libre. Un proceso tiene tendencia a realizarse cuando, al hacerlo, el sistema disminuye su contenido de energía, es decir, cuando ΔG es negativo.

ΔH = Variación de la *entalpía,* variable termodinámica que controla el contenido calorífico del sistema. En una reacción, efectuada a presión y temperatura constantes, se considera igual al calor desprendido o absorbido. Si la reacción es exotérmica, se desprende una cantidad Q, de calor; este calor lo ha perdido el sistema, por lo

que su contenido calorífico se hace menor. Pues bien, en una reacción exotérmica resulta, conforme a estas consideraciones:

$$Q = -\Delta H$$

Por el contrario, si la reacción es endotérmica, el sistema absorbe una cantidad de calor procedente del exterior, aumentando su entalpía:

$$Q = \Delta H$$

T = Temperatura absoluta.

ΔS = Variación de la entropía. Es otra variable de origen termodinámico, que mide el grado de ordenación de un sistema. Su valor aumenta con el desorden y disminuye con el orden. Un conjunto desordenado posee mucha entropía, y ésta se va haciendo más pequeña conforme los componentes del conjunto se ordenan, hasta anularse cuando el orden llega a su máximo grado (Fig. 12-1).

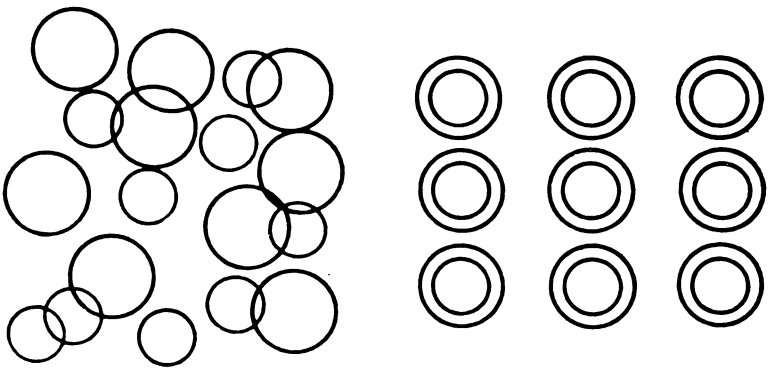


FIG. 12-1. *a)* Conjunto con entropía grande.
b) Conjunto muy ordenado, y, por tanto, de entropía muy pequeña.

Hay, pues, dos factores fundamentales, ΔS e ΔH, de los que depende la variación de la energía libre, siendo el conjunto de los dos el que determina si un proceso tiende a realizarse o no; puede suceder que los dos factores sean favorables, o ambos desfavorables, casos en los que no hay duda acerca de la tendencia de un sistema. Pero si uno tiende a que se produzca la reacción y el otro no, lo que haya de ocurrir depende de aquel cuya influencia sea mayor. El caso

más favorable es aquel en que ΔH es negativo y ΔS positivo, ya que entonces los dos producen disminución de la energía libre.

Por otra parte, la disminución de la energía libre se puede hallar también por medio de la expresión:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

en la que aparece en función de la constante de disociación, valor más fácil de hallar, en muchas ocasiones, que las variables termodinámicas. T es también ahora la temperatura absoluta, y R, como se sabe, es un valor constante.

La solubilidad es un proceso más, y su realización está regida por los factores mencionados. Para su estudio es conveniente considerar a cada uno de éstos por separado. Este estudio debe finalizarse relacionándolo con las propiedades de los iones, lo cual permitirá conocer *a priori* si un compuesto es soluble o insoluble, por la simple observación de los iones que lo forman.

Como se ha visto, el agua separa los iones de la red cristalina. Cada ion queda hidratado al unírsele las moléculas del agua. Sea un cristal de cloruro sódico, sustancia muy soluble. Al introducirlo en el agua, la transformación que sufre puede descomponerse en dos pasos. Primeramente los iones se separan de la red, absorbiendo una energía igual a la reticular:

$$ClNa \longrightarrow Cl^- + Na^+ - U_0$$

Una vez separados, los iones se hidratan, desprendiendo la energía de hidratación, L:

$$Cl^- + H_2O \longrightarrow Cl^-_{\text{hidratado}} + L^-$$
$$Na^+ + H_2O \longrightarrow Na^+_{\text{hidratado}} + L^+$$

Ambos pasos se realizan simultáneamente, el cloruro sódico se disuelve y al hacerlo se desprende el *calor de disolución*, Q:

$$ClNa + H_2O \longrightarrow Cl^-_{\text{hidratado}} + Na^+_{\text{hidratado}} + Q$$

El calor de disolución, desprendido en el total del proceso, ha de ser la diferencia entre el desprendido y el absorbido en los procesos parciales, es decir:

$$Q = L_- + L_+ - U_0 \qquad [1]$$

que se pueden escribir también en función de ΔH:

$$-\Delta H = Q = L_- + L_+ - U_0$$

Q es un dato experimental, fácil de obtener, que interesa relacionar con las propiedades de los iones.

Un ion es una esfera cargada, que crea un campo eléctrico cuya energía en el vacío es igual a $\frac{z^2 \cdot e^2}{2r}$, y en el seno de un dieléctrico $\frac{z^2 \cdot e^2}{2rD}$, siendo:

z = carga del ion.
e = valor de la carga unidad.
r = radio iónico.
D = constante del dieléctrico.

Dentro del dieléctrico, la energía del campo es menor, por lo que al pasar un ion a su seno, procedente del vacío, se desprende una energía, precisamente la energía de hidratación:

$$L = \frac{z^2e^2}{2r} - \frac{z^2e^2}{2rD} = \frac{z^2e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

expresión en la que quedan ligadas las características de los iones con la energía de hidratación.

La L total se halla sumando las correspondientes al catión y al anión:

$$L = L_+ + L_- = \left(\frac{z_+^{2} \cdot e^2}{2r_+} + \frac{z_-^{2} \cdot e^2}{2r_-}\right)\left(1 - \frac{1}{D}\right) \qquad [2]$$

Como puede apreciarse, el valor de D es un factor muy importante, pues la energía desprendida será tanto mayor cuanto más grande sea la constante del dieléctrico. Sustituyendo en [1] los valores de L_+, L_- y U_0:

$$Q = \left(\frac{z_+^{2} \cdot e^2}{2r_+} + \frac{z_-^{2} \cdot e^2}{2r_-}\right)\left(1 - \frac{1}{D}\right) - \frac{z_+ z_- e^2 AN}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

A igualdad de D, es decir, para un mismo disolvente, puede apreciarse que tanto L como U_0 se hacen mayores al aumentar la carga de los iones y al disminuir sus radios. Según esto, la solubilidad no variaría apenas de unos compuestos a otros. Hay que enfocar el pro-

blema desde otro punto de vista, estudiando la influencia del tamaño relativo de los iones. La expresión [2], considerada únicamente en lo que se refiere a los radios iónicos, es una función de la forma $\frac{1}{r_+}+\frac{1}{r_-}$; haciendo $r_+ + r_- = a$, y despejando r_+, queda $r_+ = a - r_-$, y sustituyendo:

$$\frac{1}{a-r_-}+\frac{1}{r_-}$$

expresión que, derivada e igualada a cero, presente un mínimo para $r_+ = r_-$. Es decir, **la energía de hidratación es mínima cuando los radios de catión y anión son iguales.** Por otra parte, **cuando los radios son iguales, también sucede que la energía reticular es máxima,** pues la constante de Madelung crece al acercarse a 1 la relación entre los radios. Si L se hace mínima y U_0 máxima, el valor de Q será muy pequeño, y la solubilidad mínima, haciéndose buena la afirmación de EPHRAIN y FAJANS, enunciada antes de conocerse estos resultados: **Una sal será tanto más soluble cuanto mayor sea la diferencia existente entre los radios de sus iones.**

En la tabla 12-I se recogen datos de solubilidades, expresados en moles/1 000 g de disolvente, para compuestos formados por anión común y por catión común. Puede apreciarse cómo la solubilidad aumenta, al acentuarse la diferencia entre los radios de catión y anión.

TABLA 12-I

Variación de la solubilidad en los compuestos iónicos

COMPUESTO	Solubilidad (mol/1 000 g)	COMPUESTO	Solubilidad (mol/1 000 g)
INa	12,9	FNa	1,06
IK	8,35	ClNa	6,14
IRb	7,2	BrNa	8,6
ICs	2,9	INa	12,9

Un alto valor de Q indica, pues, tendencia a la disolución, pues equivale a una disminución de la entalpía que, a su vez, hace disminuir la energía libre. Pero éste no puede ser el único criterio, en la energía libre también influye el otro valor, $T\Delta S$. Este factor debe

mantenerse negativo, y para ello ΔS ha de ser positivo. La entropía crece o disminuye con los grados de libertad: Un ion pequeño y de carga grande crea a su alrededor un campo muy fuerte y orienta mucho las moléculas del agua, estableciendo en el seno de la disolución un orden mayor, por lo que la entropía disminuye, ΔS se hace negativo, $-T\Delta S$ positivo, la energía libre aumenta y la solubilidad disminuye. Por tanto, **los compuestos formados por iones de mucha carga y pequeño radio son poco o nada solubles.** Este es el caso de sales como el SiO_2 y Al_2O_3, que son insolubles por la pequeñez y alta carga del catión, pero no porque la energía reticular no pueda ser vencida por la de hidratación.

De entre los compuestos iónicos, los más solubles son las combinaciones de halógenos con los metales alcalinos, principalmente los fluoruros. Son poco solubles los óxidos metálicos, en especial los de metales de transición.

Producto de solubilidad.

Los compuestos iónicos pueden ser o no solubles, pero por muy alto que sea el grado de insolubilidad, una sustancia siempre se disuelve algo, aunque sea en cantidad despreciable. En este caso la disolución se satura rápidamente y no admite más soluto.

El sulfato de bario es una sal típicamente insoluble. Al ponerlo en contacto con el agua no se aprecia ninguna solubilidad, pese a lo cual una mínima parte de sus iones se disocian y pasan al seno del disolvente. Al equilibrio de disociación:

$$SO_4Ba \rightleftharpoons SO_4^{=} + Ba^{++}$$

se le puede aplicar la ley de acción de masas:

$$K = \frac{[SO_4^{=}][Ba^{++}]}{[SO_4Ba]}$$

Como la solubilidad es muy pequeña, la cantidad de sulfato de bario que se mantiene sin disolver puede considerarse constante:

$$[SO_4^{=}][Ba^{++}] = K[SO_4Ba] = K \cdot K_1$$

resultando un producto de dos constantes, que a su vez es otra constante, a la cual se le da el nombre de *producto de solubilidad:*

$$P_s = [SO_4^{=}][Ba^{++}]$$

y se define como **el producto de las concentraciones de los iones de una disolución saturada, medidas a temperatura constante.**

En las sustancias del tipo A_aC_c, que contienen varios aniones y varios cationes, la expresión del producto de solubilidad es

$$P_S = [A^{c-}]^a[C^{a+}]^c$$

en el $(SO_4)_3Al_2$:

$$P_S = [SO_4^{=}]^3[Al^{3+}]^2$$

El producto de solubilidad regula la disolución y la precipitación de las sustancias iónicas. Sea un recipiente que contiene cloruro de plata, compuesto muy poco soluble, en parte disuelto en agua y en parte depositado en el fondo. Si se agregan nuevas cantidades de agua, las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ se hacen menores, y parte del sólido se disuelve para restablecer el valor constante del producto de solubilidad. Si, por el contrario, se calienta la disolución y se evapora una cantidad de agua, las concentraciones aumentan y una parte del soluto precipita.

En general, una sustancia se disuelve cuando el producto de las concentraciones de sus iones disueltos es inferior al producto de solubilidad, precipita si es superior y forma una disolución saturada cuando ambos valores coinciden.

La expresión del producto de solubilidad no es aplicable a las sustancias que son excesivamente solubles, pues al haber muchos iones, su actividad disminuye. Tampoco es válida cuando se produce una disolución en presencia de un gran número de iones de otra sal (efecto salino), o cuando existe previamente en la disolución uno de los iones de la sal a disolver (efecto del ion común).

Aplicaciones. Son principalmente de tipo analítico, especialmente en el reconocimiento de iones mediante la *formación de precipitados.* También es importante la *precipitación fraccionada,* que se usa para la separación de los diferentes compuestos contenidos en una disolución, que van precipitando uno a uno conforme se alcanzan sus correspondientes productos de solubilidad.

Como ejemplo de aplicación industrial es interesante la fabricación del permanganato potásico. Este compuesto tiene un enorme campo de aplicaciones, principalmente en análisis y en la obtención de productos orgánicos, por lo que se fabrica en grandes cantidades. Sucede que el permanganato sódico tiene exactamente las mismas propiedades y aplicaciones que el potásico, con la ventaja de que

el sodio es más abundante y, por tanto, más barato. Sin embargo, en el permanganato potásico los radios de los iones son más parecidos que en el sódico (el potasio es mayor que el sodio), y por ello aquél es más insoluble, cristalizando con mayor rapidez. La mayor velocidad de fabricación del MnO_4K ofrece más ventajas económicas que el menor precio del MnO_4Na, y éste no se fabrica.

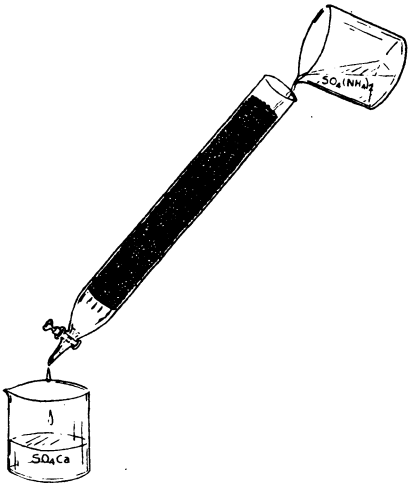


FIG. 12-2. Cambio iónico.

Cambio iónico. Aplicaciones.

Una de las técnicas más modernamente incorporadas a la investigación y a la industria es esta del cambio iónico, para la que, de día en día, se descubren nuevas e importantes aplicaciones.

Pese a lo moderno de su descubrimiento y utilización, el cambio iónico viene realizándose en la Naturaleza desde el principio de la Creación.

Las primeras observaciones acerca de este fenómeno fueron realizadas por THOMSON y SPENCE hacia 1845. Observaron el comportamiento del suelo al adicionarle sulfato amónico; esta sal es descompuesta por la tierra, que absorbe el amonio y deja como residuo sulfato cálcico. Es decir, se produce un *cambio del ion* NH_4^+ por el ion Ca^{++}. Repetida esta experiencia en el laboratorio resultó que, de-

positando tierra del suelo en una bureta, y agregando disolución de sulfato amónico por la parte superior, por la inferior se recogía disolución de sulfato cálcico (Fig. 12-2).

WAY prosiguió las investigaciones, encontrando que este fenómeno no se limitaba al sulfato amónico, sino que otras muchas sales de sodio, potasio, magnesio, etc., son también transformadas en sales

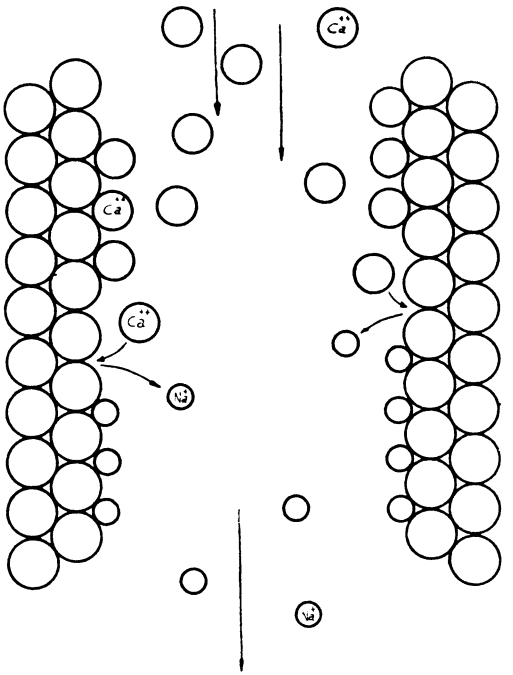


FIG. 12-3. Decalcificación del agua.

cálcicas por la acción del suelo. El proceso es de naturaleza química y los responsables son unos silicatos de aluminio, productos naturales del suelo, que reciben el nombre de *zeolitas*. También realizan el cambio iónico otros silicatos fabricados artificialmente, como las *permutitas,* cuya fórmula es SiO_4AlNa.

La primera aplicación práctica del cambio iónico fue encontrada por GANS, en 1905, en la decalcificación de las aguas duras. El procedimiento consiste en filtrar el agua dura a través de capas de zeolitas o permutitas. Los iones Ca^{++} del agua son cambiados por iones

Na^+ del filtro, y el agua queda reblandecida (Fig. 12-3). Con el tiempo, el cambiador de iones se satura de calcio, pero al lavarlo con solución de sal sódica se efectúa el cambio contrario, y queda de nuevo en condiciones de utilización.

El cambio iónico es fundamental en la nutrición de los vegetales. La arcilla tiene propiedades cambiadoras, y recoge las sales transportadas por el agua, fijándolas, y de ella pasan a las raíces de las plantas.

Se da el caso curioso de que en el mar predomina el sodio sobre el potasio, mientras que en la tierra sucede lo contrario. Esto se debe a que el potasio es retenido con más fuerza que el sodio por las sustancias cambiadoras, siendo arrastrado éste en mayor cantidad por las aguas de los ríos.

En 1935, ADAMS y HOLMES fabricaron una resina sintética, dotada de fuertes propiedades cambiadoras. Desde entonces se ha investigado profundamente en este campo, siendo hoy innumerables los tipos de resinas de cambio iónico utilizadas en infinidad de procesos. Una resina cambiadora es un polímero orgánico, en cuya superficie hay grupos ácidos o básicos; pueden separar cationes, como en los casos citados (resinas catiónicas), o aniones (resinas aniónicas).

Donde más se ha ampliado el campo de aplicación de las resinas cambiadoras de iones, a partir de 1950, es en la separación de iones, cuyas propiedades, muy afines, hacen muy difícil o imposible el separarlos por otros medios: Na y K, Ni y Co, lantánidos, etc.

En la separación de lantánidos, primero se hace fluir la solución que los contiene, a través de una columna cargada con la resina, con lo que quedan fijados sobre ésta, con una fuerza tanto menor cuanto mayor es el número atómico. Después se procede al lavado de la resina, y los iones van fluyendo, en solución, por la parte inferior y de una manera selectiva, es decir, cada uno por separado, y en orden inverso al de sus números atómicos.

También se realiza por medio de las resinas cambiadoras, entre otros muchos casos, la separación de los elementos radiactivos contenidos en las cenizas de la pila de uranio.

CAPITULO XIII

REACCIONES ACIDO-BASE

Acidos y bases.

Son dos de los conceptos de mayor antigüedad de la Química. Los ácidos eran conocidos en la época del Imperio Romano y las bases o álcalis fueron utilizadas por los árabes.

En principio, su conocimiento se reducía a la observación de las características más sobresalientes. Así, se sabía que los ácidos tienen sabor agrio y reaccionan con muchos metales, reacción en la que se desprende hidrógeno, lo cual demuestra que poseen este elemento. Las bases dan color rojo a una disolución alcohólica de fenolftaleína, pero este color desaparece si se adicionan ácidos. A su vez, éstos colorean de rojo el papel de tornasol, mientras que las bases le dan coloración azul. Por último, ácidos y bases reaccionan entre sí para dar *sales.*

Teoría de Arrhenius.

Los ácidos, bases y sales son las tres clases de electrólitos.

ARRHENIUS es el primero que establece una teoría para el concepto ácido-base, aplicando la que él mismo había enunciado para los electrólitos.

Al introducir en agua un electrólito, sufre una disociación. Por tanto, los ácidos y bases, en presencia del agua, se disocian en sus iones. Las disoluciones de todos los ácidos por una parte y de todas las bases por otra, presentan iones comunes, lo cual permite a ARRHENIUS establecer las siguientes definiciones:

Acido **es toda sustancia que en disolución acuosa produce iones H^+.**

Base **es todo compuesto que al disociarse en agua emite iones OH^-.**

El ion H^+ es común a todos los ácidos, y el OH^-, a todas las bases, por lo que las propiedades de unas y otras han de estar relacionadas con las propiedades de sus iones comunes.

El tamaño pequeñísimo del H^+ y su gran carga hacen imposible que pueda existir libremente en el seno de una disolución. Hay que considerarle unido a las moléculas del disolvente, formando el ion *hidroxonio:*

$$H^+ + H_2O \Longleftrightarrow H_3O^+$$

entonces, el equilibrio de disociación de un ácido debe escribirse:

$$ClH + H_2O \Longleftrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

y el equilibrio de disociación del agua:

$$2H_2O \Longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

en lugar de:

$$H_2O \Longleftrightarrow H^+ + OH^-$$

Las propiedades del H_3O^+ son exactamente las mismas que las del H^+, desde el punto de vista químico, por lo que, para su aplicación práctica, es lo mismo considerarlo en una u otra forma.

Más tarde se observó que la teoría de Arrhenius sólo era aplicable en el caso de ser utilizada el agua como disolvente. Sin embargo, existen otros muchos disolventes, como el amoniaco y el anhídrido sulfuroso líquidos, que se encuentran disociados respectivamente según los siguientes equilibrios:

$$2NH_3 \Longleftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$$
$$2SO_2 \Longleftrightarrow SO^{++} + SO_3^=$$

Nada se opone a que los ácidos y bases conserven sus propiedades al disociarse en el seno de los disolventes no acuosos, o a que ciertas sustancias que no son ácidas ni básicas en el seno del agua lo sean en presencia de aquellos disolventes.

Generalización de Franklin y Jander.

Ambos investigadores hicieron apta la teoría de Arrhenius para ser aplicada a cualquier disolvente, al enunciar:

Acido **es una sustancia que al disolverse produce el ion positivo del disolvente.**

Base **es una sustancia que al disolverse produce el ion negativo del disolvente.**

En efecto, al disolver el ácido nítrico en agua se produce el ion hidroxonio. Pero si se le disuelve en amoniaco, produce también el

$$NO_3H + H_2O \Longleftrightarrow NO_3^- + H_3O^+$$
$$NO_3H + NH_3 \Longleftrightarrow NO_3^- + NH_4^+$$

ion positivo de éste, luego el nítrico tiene propiedades ácidas en ambos disolventes.

La amida sódica es una base en la química del amoniaco, pues al disociarse en él:

$$NaNH_2 \longrightarrow Na^+ + NH_2^-$$

aparece el ion negativo.

Esta generalización tiene una gran importancia debido al desarrollo de la Química de los disolventes no acuosos, de los que hoy en día se conoce una gran cantidad, tanto entre los compuestos inorgánicos como en los orgánicos.

Concepto de Brönsted.

Según los términos de la teoría de Arrhenius y de su generalización, la existencia de ácidos o bases está condicionada a su disolución previa. Un ácido o una base no lo son "per se", y no adquieren la consideración de tales en tanto no se los ponga en contacto con un disolvente.

La teoría de Brönsted establece que el mecanismo de una disociación implica una verdadera reacción química en la cual tiene lugar la transferencia de un protón:

$$CH_3 - COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3 - COO^- + H_3O^+ \qquad [1]$$

del ácido acético al agua, en este caso. El primero lo cede y el segundo lo capta. BRÖNSTED define como *ácido* a **toda sustancia capaz de ceder protones,** y *base,* a **la que puede aceptarlos.**

Se ve ahora que no tiene sentido hablar de un ácido o una base considerados independientemente. El ácido clorhídrico aislado es un ácido en potencia, capaz de ceder un protón, pero necesita un receptor, es decir, es necesario que con él coexista una base, sustancia

capaz de recibir el protón cedido. Según esto, no es correcto hablar de ácidos o bases, sino de *equilibrios ácido-base.*

Una reacción ácido-base supone la transferencia de uno o varios protones desde la sustancia llamada ácido hasta otra llamada base. Este tipo de reacciones son verdaderos equilibrios químicos, y como a tales se les puede aplicar la ley de acción de masas. En la reacción [1]:

$$K=\frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH][H_2O]}$$

donde la concentración del agua se mantiene prácticamente invariable, por lo que se la engloba dentro de la constante de disociación:

$$K=\frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]} \qquad [2]$$

La reversibilidad de estas reacciones se pone claramente de manifiesto. Un valor alto de K indica que el equilibrio está fuertemente desplazado hacia la derecha. Si en estas condiciones se aumenta $[H_3O^+]$, agregando un ácido, el equilibrio evoluciona hasta restablecer el valor de la constante, y para ello ha de disminuir el numerador de [2] y aumentar el denominador, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Este desplazamiento de derecha a izquierda implica la transferencia de un protón desde el H_3O^+ hasta el CH_3COO^-: aquél se comporta como ácido y éste como base.

Se dice que en estas reacciones hay *pares conjugados ácido-base:*

$$\underset{\text{ácido}_1}{CH_3-COOH}+\underset{\text{base}_1}{H_2O}\Longleftrightarrow\underset{\text{base}_2}{CH_3-COO^-}+\underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+}$$

En esta reacción el acético es el ácido y el ion acetato su *base conjugada,* el agua la base y el ion hidroxonio su *ácido conjugado.*

Al reaccionar el amoniaco con el agua:

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3}+\underset{\text{ácido}_1}{H_2O}\Longleftrightarrow\underset{\text{ácido}_2}{NH_4^+}+\underset{\text{base}_2}{OH^-}$$

el agua se comporta ahora como ácido. Los cuerpos que actúan como ácidos o como bases, según la sustancia con la que se enfrenten, se llaman *anfóteros* o *anfólitos.* Existe una gran cantidad de anfólitos, pues su acidez o basicidad dependen de la fuerza de la base o ácido que los acompañe en el equilibrio. Teóricamente sólo dejarán de ser anfólitos el ácido y la base más fuertes que puedan existir, pues to-

dos los demás, al enfrentarse con éstos, serán bases o ácidos, respectivamente.

Fuerza de los ácidos: interpretación según el concepto de Brönsted.

Hasta ahora no se ha explicado el mecanismo por el cual el protón se une a las moléculas neutras del agua, o de otros disolventes, o cualquier otra sustancia, en reacciones del tipo de la [1]. El hecho de producirse esta unión indica que es estable, para lo cual tiene que desprenderse alguna energía. Efectivamente, **cuando se produce la captura de un protón por una molécula o un ion se libera una energía,** que se conoce con el nombre de *afinidad protónica, P.* En el equilibrio ácido-base que se produce entre el ClH y el agua:

$$ClH + H_2O \Longleftrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

las afinidades protónicas del H_2O y Cl^-, según se consideren los dos sentidos del equilibrio, son, respectivamente:

$$H_2O + H^+ \Longleftrightarrow H_3O^+ + P_{H_2O} \qquad (P_{H_2O} = 170 \text{ kcal/mol})$$
$$Cl^- + H^+ \Longleftrightarrow ClH + P_{Cl^-} \qquad (P_{Cl^-} = 330 \text{ kcal/mol})$$

Para hallar el calor total de la reacción hay que tener también en cuenta la energía de hidratación, o de solvatación en general, de los iones H_3O^+ y Cl^-:

$$H_3O^+ + H_2O \Longleftrightarrow H_3O^+_{hidratado} + L_{H_3O^+}$$
$$Cl^- + H_2O \Longleftrightarrow Cl^-_{hidratado} + L_{Cl^-}$$

En el conjunto del proceso se desprende un calor de reacción:

$$ClH + H_2O \Longleftrightarrow Cl^-_{hidratado} + H_3O^+_{hidratado} + Q$$

este Q es la resultante de las energías de hidratación y las afinidades protónicas; en la hidratación de los dos iones, así como en la adición del protón al H_2O, se desprende calor, en cambio, es endotérmica la cesión del protón por parte del ClH. Por tanto:

$$Q = (L_{Cl^-} + L_{H_3O^+}) + (P_{H_2O} - P_{Cl^-}) \qquad [3]$$

Es evidente que un ácido será tanto más fuerte cuanto mayor sea su capacidad para perder protones. La fuerza de un ácido es rela-

tiva; para poder determinar cuál es más fuerte de entre dos o varios ácidos, habrán de ser enfrentados con una misma base. Cuanto más disociado se encuentre un ácido, más protones cede, y la constante del equilibrio de disociación será mayor. Por ello, K, que es un dato experimental, constituye la medida de la fuerza de los ácidos. Su valor depende, por otra parte, de la variación de la entropía y la entalpía del sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RTlnK$$

La variación de entropía es pequeña en los equilibrios ácido-base, por lo que puede despreciarse el término $T\Delta S$, haciendo depender a K exclusivamente de ΔH, que, como se sabe, es igual y de signo contrario al calor de la reacción:

$$-Q = \Delta H = -RTlnK$$

es decir, la constante de equilibrio depende sólo del calor de reacción, cuanto mayor sea éste, mayor es K, aumentando con ella la fuerza del ácido.

En general, en el estudio comparativo acerca de la fuerza de los ácidos se los pone siempre frente a la misma base: el agua. En la expresión [3], Q depende de cuatro factores, dos de los cuales son la energía de hidratación del ion hidroxonio y la afinidad protónica del agua, valores constantes siempre que se utilice el agua como base. Quedan, como únicos factores variables de los que depende Q, la energía de hidratación y la afinidad protónica del radical ácido. Un ácido será fuerte si tiene alta energía de hidratación y baja afinidad protónica [3].

En los ácidos hidrácidos de los halógenos, la fuerza crece con el peso del anión, siendo el más fuerte el yodhídrico y el más débil el fluorhídrico. La afinidad protónica disminuye de arriba abajo: todos los iones tienen la misma carga, pero el volumen va creciendo en el

Fuerza ↓
FH
ClH
BrH
IH

sentido indicado, por lo que el campo eléctrico se hace cada vez menor, siendo el protón menos atraído. Por las mismas razones, la energía de hidratación disminuye en el mismo sentido, la del F^- es la

mayor, y la del I^-, la menor. Ambos factores son opuestos, pero la afinidad protónica disminuye mucho más rápidamente que la energía de hidratación, siendo, por ello, el factor predominante en la variación de la fuerza de los ácidos.

De los oxiácidos del cloro, el más fuerte es el perclórico. Ahora, el razonamiento debe ser distinto: en los aniones de estos cuatro ácidos existe un átomo de cloro unido a un número creciente de

Fuerza ↓
$ClOH$
ClO_2H
ClO_3H
ClO_4H

átomos de oxígeno; éste es más electronegativo, por lo que atrae hacia sí los pares electrónicos del enlace covalente, mediante el cual se unen. Por esta causa el cloro tiene cada vez más carga positiva, se une más fuertemente a los oxígenos que le rodean y la atracción sobre el protón disminuye, es decir, la afinidad protónica se hace menor y la fuerza del ácido aumenta.

Para finalizar este estudio comparativo, veamos lo que sucede entre oxiácidos formados por átomos de un mismo grupo, rodeados de un número constante de oxígenos. El número de electrones compartidos por los oxígenos es el mismo en los tres casos. Pero el átomo

SO_4H_2
SeO_4H_2
TeO_4H_2
Fuerza ↑

de azufre es el más pequeño y crea un campo mayor, atrayendo con más fuerza a los oxígenos y más débilmente a los protones. Por este motivo el sulfúrico es el más fuerte de estos tres ácidos.

Por un razonamiento análogo se mide la fuerza de las bases. Analizando los resultados obtenidos, y como era de esperar después de los conceptos estudiados, un ácido débil se comporta como base fuerte y un ácido fuerte como base débil.

Constante de ionización del agua. Concepto de pH.

El agua pura está disociada, aunque en una proporción pequeñísima, en iones hidroxonio e hidroxilo:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Aplicando la ley de acción de masas a este equilibrio:

$$K=\frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

La concentración del agua pura, sin disociar, es tan grande en comparación con la parte disociada, y sus variaciones tan pequeñas, que se considera constante y se añade al valor de la constante de equilibrio:

$$K=[H_3O^+][OH^-]$$

El producto de las concentraciones de los iones del agua recibe el nombre de *producto iónico del agua.* Este producto se ha medido cuidadosamente y resulta ser del orden de 10^{-14} mol por litro (o, mejor dicho, iones-gramo por litro):

$$[H_3O^+][OH^-]=10^{-14}$$

En el agua pura, por cada ion hidroxonio tiene que haber un ion hidroxilo. Por tanto:

$$[H_3O^+]=[OH^-]$$
$$[H_3O^+]^2=10^{-14} \quad \therefore [H_3O^+]=10^{-7}$$
$$[OH^-]^2=10^{-14} \quad \therefore [OH^-]=10^{-7}$$

Si ahora se agrega un ácido, la concentración de hidroxonio aumenta y, para que se restablezca el equilibrio, la de hidroxilo disminuye:

$$[H_3O^+] > 10^{-7}$$
$$[OH^=] < 10^{-7}$$

Por el contrario, al añadir una base aumenta la concentración de hidroxilo:

$$[OH^=] > 10^{-7}$$
$$[H_3O^+] < 10^{-7}$$

En definitiva, una disolución es:

ácida si $[H_3O^+] > 10^{-7} > [OH^-]$
neutra si $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$
básica si $[H_3O^+] < 10^{-7} < [OH^-]$

Para facilitar la expresión de la acidez o basicidad de un medio, SÖRENSEN estableció el *concepto de* p*H* como **el logaritmo cambiado de signo de la concentración de iones hidroxonio.**

En una disolución neutra:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} = -[-7 \log 10] = 7$$

En general, una disolución, cuyo *p*H es:

$pH > 7$ es básica
$pH = 7$, es neutra
$pH < 7$, es ácida

Por el mismo razonamiento se obtiene el concepto de *p*OH. De ambos conceptos se deduce que, en una disolución cualquiera se ha de cumplir:

$$pH + pOH = 14$$

El concepto de *p*H es fundamental en todas las ramas de la Química, extendiéndose además su importancia a las demás ciencias, y muy especialmente a la Medicina.

Indicadores.

Son sustancias cuya coloración sufre un violento cambio para una pequeña y definida variación de *p*H.

La fenoltfaleína es incolora. Si a una disolución de fenolftaleína se le agrega una base, su color se torna rosa fuerte. Al añadir poco a poco un ácido, en el momento en que el *p*H llega a ser igual a 7, es decir, cuando todo el álcali ha desaparecido bajo la acción del ácido, y la disolución es neutra, desaparece la coloración.

Los cambios de color que sufren los indicadores han sido atribuidos por OSTWALD a un proceso de ionización. Sea *MH* un indicador cualquiera que está disociado según:

$$MH + H_2O \Longleftrightarrow M^- + H_3O^+$$

la forma ácida tiene un color y el anión otro (o bien, una de las dos es incolora).

Existe gran cantidad de indicadores, cuyos cambios de color cubren casi toda la gama de *p*H (de 1 a 14). Son generalmente compuestos orgánicos muy complejos.

Para que una sustancia pueda ser considerada como un buen indicador, no basta que su color cambie a un cierto *p*H. Este cambio

tiene que ser muy violento, y realizarse dentro de un intervalo muy pequeño de *p*H.

Reacciones de neutralización.

Considerando el concepto clásico, un ácido crea una concentración de iones hidroxonio y una base produce iones hidroxilo. Si un ácido y una base reaccionan, en la masa reaccionante se encuentran simultáneamente los iones hidroxonio e hidroxilo, en una proporción que sobrepasa con mucho el pequeño producto iónico del agua. La concentración de ambos iones se ve forzada a disminuir hasta que su producto sea únicamente 10^{-14}; todo el resto de ellos se une formando moléculas de agua:

$$ClH + NaOH \Longleftrightarrow ClNa + H_2O \qquad [4]$$

los otros iones, Cl^- y Na^+ en este caso, quedan en la disolución, como si se hubiera disuelto la sal que puedan formar.

Es corriente definir una reacción de neutralización como aquella en la que se producen una sal más agua, a partir de un ácido más una base. Esto no deja de ser cierto, pero lo que realmente define la reacción de neutralización es la formación de moléculas de agua.

En el caso de otros disolventes sucede exactamente lo mismo. Las constantes de ionización son también pequeñas y, al unirse una base y un ácido, aparecen moléculas del disolvente utilizado. Así, para el amoniaco y anhídrido sulfuroso líquidos, respectivamente, se producen reacciones como las siguientes:

$$ClNH_4 + NaNH_2 \Longleftrightarrow ClNa + 2NH_3$$
$$Cl_2SO + SO_3Na_2 \Longleftrightarrow 2ClNa + 2SO_2$$

Debe definirse entonces una reacción de neutralización como **la que origina la formación de moléculas de cualquier disolvente.**

Reacciones de hidrólisis: interpretación basada en el concepto de Brönsted.

Hidrólisis significa rotura por medio del agua. Hay hidrólisis siempre que se produce una reacción química entre cualquier compuesto y el agua. Esta reacción se provoca siempre que los iones de

un cierto carácter básico o ácido, en virtud de este carácter, atacan a los iones del agua.

La hidrólisis es precisamente el proceso contrario a la neutralización. En el equilibrio [4], de izquierda a derecha la reacción es de neutralización, y de derecha a izquierda, de hidrólisis.

Cuando se disuelve un compuesto iónico en agua, los iones pasan a la disolución y, en contacto con las moléculas del agua, se hidratan. Estos iones hidratados pueden ser ácidos o básicos, y en su fuerza radica el problema de la hidrólisis. Si el ion hidratado es ácido, atrae al oxígeno de las moléculas de agua que le rodean, con una fuerza proporcional a su campo eléctrico, y repele a los protones que pasan a la disolución. Por tanto, un ion hidratado será un ácido tanto más fuerte cuanto mayor sea el campo eléctrico creado por él. Como los conceptos de ácido y base se complementan, puede decirse que si un ion hidratado tiene una acidez muy pequeña, su basicidad será grande, y viceversa.

Pueden darse cuatro tipos distintos de hidrólisis:

a) Disolución de ácido fuerte y base débil. Este es el caso, por ejemplo, de las disoluciones de nitrato amónico. Al disolver esta sal, se disocia según:

$$NO_3NH_4 \Longleftrightarrow NO_3 + NH_4^+$$

el ion nitrato no tiene propiedades ácidas ni básicas acusadas, pero el ion amonio reacciona con el agua, desplazando protones:

$$NH_4^+ + 2H_2O \Longleftrightarrow NH_4OH + H_3O^+$$

Las disoluciones acuosas de ácido fuerte y base débil poseen carácter ácido.

b) Disolución de sal de ácido débil y base fuerte. Es el caso de las disoluciones, por ejemplo, de sulfuro sódico. En su disociación se producen iones sulfuro e iones sodio:

$$SNa_2 \Longleftrightarrow S^= + 2Na^+$$

los iones sodio no tienen carácter ácido ni básico; en cambio, los iones sulfuro reaccionan con el agua desprendiendo iones hidroxilo:

$$S^= + 2H_2O \Longleftrightarrow SH_2 + 2OH^-$$

Las disoluciones acuosas de sales de ácido débil y base fuerte presentan carácter básico.

c) Disolución de sal de ácido débil y base igualmente débil. En el sulfuro amónico, en el equilibrio de ionización se producen iones sulfuro e iones amonio:

$$S(NH_4)_2 \Longleftrightarrow S^{=} + 2NH_4^{+}$$

el primero es básico, y el segundo, ácido. Ambos reaccionan hidrolíticamente con el agua:

$$S^{=} + 2H_2O \Longleftrightarrow SH_2 + 2OH^{-}$$
$$2NH_4^{+} + 4H_2O \Longleftrightarrow 2NH_4OH + 2H_3O^{+}$$

en la disolución aparecen iones hidroxonio e hidroxilo. Si la basicidad y acidez fueran exactamente de la misma fuerza, la disolución sería neutra. Pero en este caso es prácticamente imposible. **Las disoluciones de sal de acido y base débiles son ligeramente ácidas o básicas, según sea más fuerte el carácter ácido o básico del catión o anión, respectivamente.**

d) Disolución de sal de ácido y base fuertes. Sea, por ejemplo, el nitrato sódico, que se disocia en iones nitrato e iones sodio:

$$NO_3Na \Longleftrightarrow NO_3^{-} + Na^{+}$$

ni el catión ni el anión poseen propiedades básicas ni ácidas, por lo que evidentemente la disolución tiene carácter neutro.

Aplicaciones analíticas de las reacciones ácido-base: volumetrías ácido-base.

La Química analítica se divide en dos grandes partes: *Análisis cualitativo* y *Análisis cuantitativo.* En la primera se investigan los diversos elementos que componen una mezcla desconocida. La segunda determina la *cantidad* de una sustancia conocida, que se encuentra presente en una mezcla o combinación.

Los procedimientos cuantitativos son muy diversos, pero destacan por su importancia dos grupos de métodos operatorios: Las *gravimetrías,* métodos directos mediante los cuales se determina la sustancia investigada por pesada directa, o haciendo uso de otra propiedad, después de uno o varios pasos preparatorios; las *volumetrías* son métodos indirectos que utilizan reacciones producidas entre el problema y otra sustancia opuesta, perfectamente contrastada.

Según el tipo de reacción utilizada, las volumetrías pueden ser: de *precipitación,* de *neutralización* o de *oxidorreducción.*

Las volumetrías de neutralización tienen su fundamento en las reacciones ácido-base. Se dividen en *acidimetrías* y *alcalimetrías,* según que la sustancia problema sea, respectivamente, un ácido o una base. El método consiste en provocar la neutralización de un volumen de la disolución de la sustancia que se desea valorar (ácido o base), por medio de otro volumen de la sustancia contraria (base o ácido), cuya concentración se conoce perfectamente. Una vez conocido el volumen de sustancia patrón necesario para neutralizar el volumen de sustancia problema, la cantidad de ésta queda determinada mediante un sencillo cálculo numérico.

CAPITULO XIV

REACCIONES DE OXIDORREDUCCION

Concepto clásico de oxidación y reducción.

Antiguamente se entendía por oxidación toda reacción entre un elemento o compuesto y el oxígeno, y la consiguiente ganancia del mismo por parte de la sustancia que le acompaña en la reacción. Eran consideradas como oxidaciones, por ejemplo, la combustión del carbono para dar monóxido o anhídrido carbónico, la formación del anhídrido sulfuroso y, en general, la producción de cualquier anhídrido u óxido:

$$C + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow CO$$
$$C + O_2 \Longleftrightarrow CO_2$$
$$S + O_2 \Longleftrightarrow SO_2$$
$$2Fe + 3/2\,O_2 \Longleftrightarrow Fe_2O_3$$

reacciones en las que un elemento aislado adquiere oxígeno. De la misma forma, aquellas otras en las que un compuesto que ya es oxigenado, aumenta su contenido en oxígeno:

$$CO + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow CO_2$$
$$SO_2 + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow SO_3$$
$$3FeO + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow Fe_3O_4$$

Reducción es el proceso contrario, en el que el elemento o compuesto pierde, parcial o totalmente, el oxígeno que contiene.

Concepto electrónico de oxidación-reducción.

Comparando las reacciones consideradas de oxidación y reducción con otras que no lo eran hasta entonces, los químicos llegaron

a la conclusión de que el mecanismo de todas ellas era exactamente el mismo:

$$Fe + S \rightleftharpoons FeS$$
$$Fe + Cl_2 \rightleftharpoons FeCl_2$$
$$2Fe + O_2 \rightleftharpoons 2FeO$$

En estas reacciones, el hierro, cuya carga en estado natural es cero, como es lógico, pierde dos electrones, adquiriendo dos cargas positivas en cualquiera de los tres casos citados. Esta similitud obliga a extender el concepto de *oxidación* a todos los casos en que **un átomo o grupo de átomos pierde electrones y sufre un aumento de su valencia o carga positiva.**

Paralelamente, *reducción* es todo proceso que implica la **disminución de la valencia o carga positiva de un elemento o compuesto, causado por la ganancia de electrones.**

Ocurre en todos los aspectos de la Química en particular y las ciencias en general, que el enunciado de una nueva teoría supone la modernización, pero no la negación de las teorías antiguas. En este caso concreto, la ganancia o pérdida de oxígeno sigue suponiendo oxidación o reducción. El nuevo concepto completa, generaliza y amplía el campo de aplicación del anterior, pero no lo anula ni disminuye.

Según la teoría electrónica, un elemento se *oxida* cuando *pierde electrones.* Por el contrario, sufre *reducción* al *ganar electrones.*

En los procesos electrolíticos hay siempre oxidación y reducción. En la electrólisis del cloruro sódico el ion cloro pierde un electrón, y, por tanto, se oxida:

$$Cl^- \longrightarrow Cl + 1e$$

Por su parte, el ion sodio gana un electrón y se reduce:

$$Na^+ + 1e \longrightarrow Na$$

Oxidantes y reductores.

De todo lo dicho se desprende que un elemento o compuesto es *oxidante* si **tiene tendencia a captar electrones,** pues para ganarlos ha de quitárselos a otro, el cual se *oxida.* El mismo razonamiento lleva a definir como *reductor* al que **tiende a perder electrones,** electrones que han de pasar a otro sistema que, con ellos, se *reduce.*

Un *oxidante* gana electrones, y al ganarlos, se *reduce.*

Un *reductor* pierde electrones, y al perderlos, se *oxida.*

Un recorrido superficial por el sistema periódico permite observar que, en general, son oxidantes los elementos electronegativos, ya que tienen tendencia a ganar electrones para completar sus capas electrónicas externas; el elemento más oxidante de todos será, pues, el más electronegativo, es decir, el flúor. Los más reductores son los menos electronegativos, que ceden electrones con facilidad; el más reductor será el francio.

Reacciones de oxidación-reducción.

Para que una sustancia se oxide, ceda electrones, tiene que haber otra que los acepte y se reduzca: no es correcto entonces hablar de un proceso de oxidación, o de uno de reducción, ya que no puede darse uno sin el otro y, en cualquier caso, debe hablarse de sistema de *oxidación-reducción* o sistema *red-ox.*

En una reacción de oxidación-reducción se produce un tránsito de electrones desde el sistema reductor al oxidante. Para mayor facilidad, en el estudio de las reacciones red-ox, conviene descomponer la reacción total en las dos *semirreacciones* correspondientes a los sistemas oxidante y reductor, considerados parcialmente.

La formación de cloruro sódico a partir de una atmósfera de átomos de cloro y sodio es una reacción red-ox:

$$Cl_2 + 2Na \rightleftharpoons 2ClNa$$

La reacción total se descompone en dos sistemas parciales, por una parte, la oxidación del sodio, que pierde un electrón por cada átomo, electrones que, al ser ganados por los átomos de cloro, producen su reducción:

$$\begin{aligned} 2Na &\rightleftharpoons 2Na^+ + 2e \\ Cl_2 + 2e &\rightleftharpoons 2Cl^- \\ \hline Cl_2 + 2Na &\rightleftharpoons 2Cl^- + 2Na^+ \end{aligned}$$

La suma algebraica de ambas semirreacciones permite obtener la expresión de la reacción total. Quede bien claro que las dos semirreacciones son simultáneas, y que no puede darse una sin ir acompañada de la otra.

Esta simultaneidad de los procesos de oxidación y reducción, y

la necesidad de producirse los dos para que haya reacción, presenta un claro paralelismo con lo que ocurre en las reacciones ácido-base, donde igualmente se veía que para poner de manifiesto la existencia de un ácido se requiere la presencia de una base.

Números de oxidación.

La transferencia de electrones, que es causa de las reacciones de oxidación-reducción, tiene lugar en gran cantidad de sistemas, en el conjunto de los cuales puede considerarse que entran a formar parte todas las sustancias, simples y compuestas.

Para facilitar los cálculos acerca de las cargas ganadas o perdidas por un sistema, se establece el concepto de *número de oxidación:*

Es el número de cargas que habría que asignar a cada uno de los átomos de los distintos elementos que forman parte de un compuesto, si todos ellos pasaran al estado de iones.

Es fácil calcular el número de oxidación de un átomo perteneciente a cualquier compuesto mediante la aplicación de las siguientes reglas prácticas:

a) En los compuestos iónicos, el número de oxidación de cada átomo viene dado por los electrones que ha ganado o perdido al transformarse en ion.

b) En los compuestos covalentes, los pares electrónicos se consideran asignados al átomo más electronegativo de los dos que lo comparten, quedando ambos transformados en iones.

c) El número de oxidación de cualquier elemento en estado atómico o molecular es 0.

d) El oxígeno tiene siempre número de oxidación -2, excepto en los peróxidos y compuestos derivados en los que es -1.

e) El hidrógeno en sus combinaciones con los elementos electronegativos tiene número de oxidación $+1$, siendo -1 cuando se combina con elementos poco electronegativos.

f) Los metales alcalinos presentan número de oxidación $+1$ en todas sus combinaciones.

g) La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos que forman un compuesto es igual a 0.

Cualquier número de oxidación no comprendido en estas reglas puede hallarse por aplicación de ellas.

Ejemplo.

En el dicromato potásico, $Cr_2O_7K_2$, el número de oxidación de los átomos de cromo no es conocido. Los átomos de oxígeno poseen número de oxidación -2, y los de potasio, $+1$. Debidas al oxígeno se tienen $-2 \times 7 = -14$ cargas, y por parte del potasio, $1 \times 2 = 2$. La suma total ha de ser igual a 0; por tanto, $x - 14 + 2 = 0$, de donde se deduce que al cromo le corresponden doce cargas positivas, pero como hay dos átomos, aquéllas han de repartirse entre éstos, resultando: Número de oxidación del cromo en el dicromato potásico igual a $+6$.

Equivalente de oxidación-reducción.

La capacidad de oxidación o reducción de un agente oxidante o reductor se mide por los electrones que es capaz de ganar o perder. Se halla dividiendo el peso atómico o molecular de la sustancia por el número de electrones que gana o pierde en el proceso.

El equivalente de oxidación-reducción viene dado por el **número de gramos de sustancia que capta o cede un mol de electrones.**

Una disolución *normal* de un agente oxidante o reductor es la que contiene un equivalente de oxidorreducción por cada litro de disolución. La normalidad de una disolución se mide por el número de equivalentes gramo/litro.

Volumetrías de óxido-reducción.

Ya se han definido en el capítulo XIII. Su aplicación práctica consiste en hacer reaccionar un volumen fijo de disolución de una sustancia oxidante o reductora, con el volumen necesario de solución del agente contrario, solución que ha sido previamente valorada con exactitud. Una vez que la reacción ha sido completa se mide el volumen gastado de la solución patrón y se calcula numéricamente la cantidad de sustancia problema, contenida en la disolución investigada.

Energía eléctrica en los procesos químicos; pilas voltaicas.

Los líquidos y las disoluciones emiten vapor hasta que la presión creada por él, presión de vapor, alcanza un valor determinado. En los metales se produce un fenómeno parecido, poseen una propiedad llamada presión o *tensión de disolución.* Si se introduce una barra de hierro en un recipiente que contiene agua pura (Fig. 14-1), al poco tiempo se aprecia la existencia en ésta de algunos iones Fe^{++}. La tensión de disolución induce al metal a desprenderse de un cierto nú-

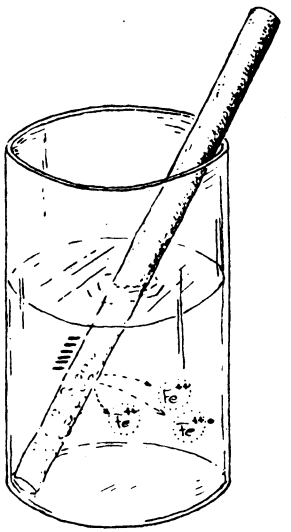


FIG. 14-1. Tensión de disolución del hierro.

mero de iones. Estos iones que han pasado a la disolución y gozan en ella de libertad de movimiento, pueden chocar contra la barra, produciendo una presión osmótica que los impulsa a volver a ella. El equilibrio se produce cuando se igualan los valores de la tensión de disolución y de la presión osmótica.

Al introducir esa misma barra de hierro en una disolución que ya contiene iones ferrosos, puede suceder que la presión osmótica de los iones sea mayor que la tensión de disolución, en cuyo caso se depositan iones sobre la barra hasta alcanzar el equilibrio (figu-

ra 14-2 *a);* pero si, en principio, es mayor la tensión de disolución, se llega al equilibrio al pasar iones de la barra a la disolución (figura 14-2 *b).*

Si la barra metálica cede iones positivos a la disolución, aquélla queda cargada negativa y ésta positivamente, sucediendo a la inversa si es la disolución la que cede iones a la barra. Entre la barra y

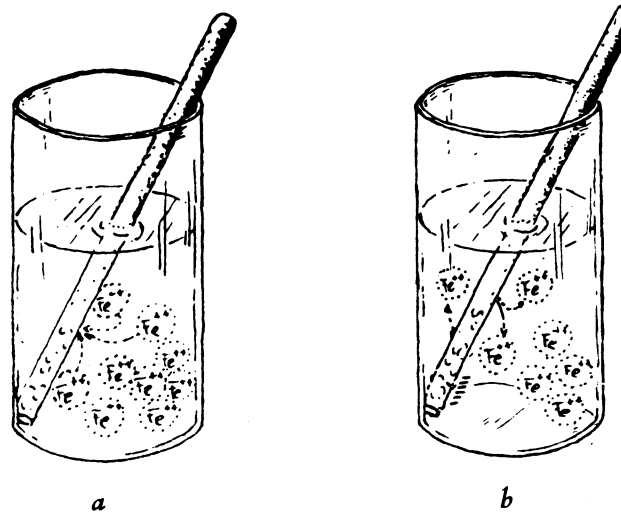


FIG. 14-2. *a)* Presión osmótica > Tensión de disolución.
b) Presión osmótica < Tensión de disolución.

la disolución se establece una diferencia de potencial. NERNST llama *potencial de contacto* a **la diferencia de potencial que se establece entre una sustancia y una disolución que contenga sus iones.**

La tensión de disolución mide la tendencia de los metales a ceder iones a una disolución. Es grande, por ejemplo, en el Zn y en el Fe, y pequeña en el Cu y en el Hg.

Otro fenómeno es el que tiene lugar al introducir la barra de hierro en una disolución que contiene sulfato de cobre (Fig. 14-3). Al cabo de cierto tiempo se aprecian los siguientes cambios:

a) Sobre la barra aparece depositada una cierta cantidad de cobre metálico.

b) En la disolución han aparecido iones ferrosos.

c) El número de iones sulfato de la disolución no ha sufrido ninguna variación.

El hierro tiene más tendencia a disolverse y sus iones pasan a la disolución, siendo remplazados en la barra metálica por átomos de cobre, cuya tensión de disolución es mucho menor. Tiene lugar un verdadero proceso de oxidorreducción, cuyas semirreacciones y reacción total son:

$$\begin{array}{r} Fe \longrightarrow Fe^{++}+2e \\ Cu^{++}+2e \longrightarrow Cu \\ \hline Fe+Cu^{++} \longrightarrow Fe^{++}+Cu \end{array}$$

el hierro se ha oxidado y el cobre se ha reducido.

Ahora se aprecia cómo el poder oxidante o reductor de una sustancia análogamente a lo que ocurre entre ácidos y bases, depende

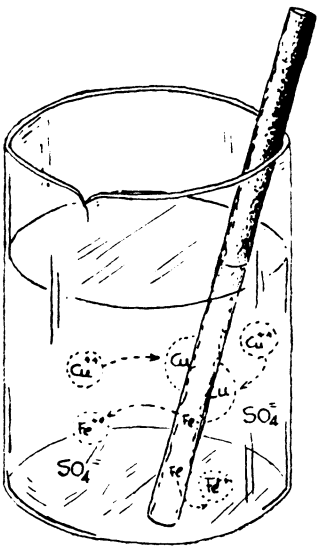


FIG. 14-3. Influencia de la diferencia de tensiones de disolución.

de la sustancia con que se enfrente. De entre dos sustancias cualesquiera la reductora será la que más tendencia tenga a perder electrones.

En los fenómenos descritos tienen su fundamento las *pilas voltaicas*. Una pila tipo Daniell (Fig. 14-4) consta de un recipiente que

contiene soluciones de Zn^{++} y Cu^{++}, separadas por un tabique poroso. En las dos soluciones se introducen respectivamente barras de Zn y Cu metálicos. En ambos casos, pasan iones de la barra a la disolución, quedando ésta cargada positivamente y aquélla negativamente, por lo que se establece entre unas y otras sendas diferencias de potencial. El elemento que tenga mayor facilidad para ceder elec-

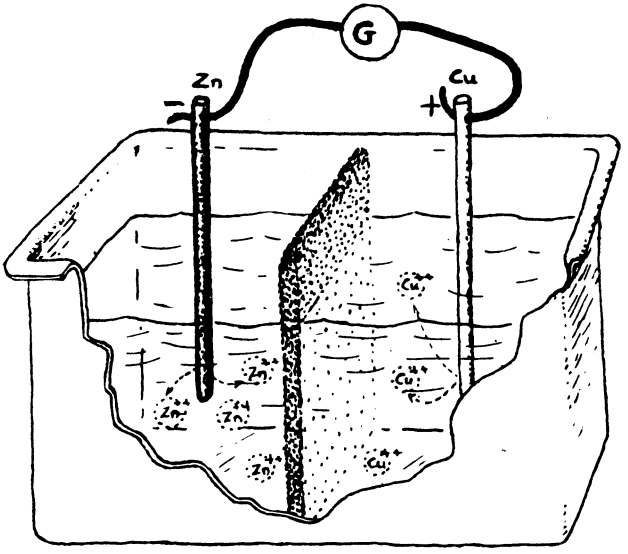


FIG. 14-4. Pila tipo Daniell.

trones a la barra y pasar en forma de ion a la disolución, es el que tiene potencial de contacto mayor.

En el caso estudiado, el Zn es el que pierde electrones con más facilidad, por lo que el potencial Zn^{++}/Zn es mayor que el Cu^{++}/Cu. Los potenciales son diferentes, por tanto, si se unen con un hilo conductor las dos barras metálicas, y se intercala un amperímetro, se observa el paso de una corriente eléctrica de un elemento de la pila al otro.

El potencial Zn^{++}/Zn es mayor, lo cual quiere decir que en su barra hay mayor densidad de electrones, por lo que la corriente establecida circula desde el elemento de Zn hacia el elemento de Cu.

En general, el polo negativo de una pila está constituido por el

elemento que presente mayor densidad de electrones, es decir, el más reductor.

La diferencia de potencial entre los elementos de una pila se obtiene restando el potencial menor del mayor, en el caso de la pila Daniell:

$$E = E_{Zn} - E_{Cu}$$

Teoría de Nernst del potencial electrodo-disolución.

Todos estos procesos están regidos, como es natural, por la variación de la energía libre. En el caso que nos ocupa existen dos tendencias. Por una parte, la de los iones de la barra a pasar a la disolución, que viene expresada por:

$$\Delta G = -nEF$$

n = número de oxidación de los iones.
E = diferencia de potencial establecido.
F = número de Faraday.

Por otra parte, los iones también tienden a pasar de la disolución a la barra, proceso en el que la variación de energía libre es:

$$\Delta G' = RTln \frac{[ox.]}{[red.]}$$

[ox.] = concentración de la forma oxidada.
[red.] = concentración de la forma reducida.

En el equilibrio, ambas energías han de ser iguales:

$$-nEF = RTln \frac{[ox.]}{[red.]}$$

$$E = -\frac{RT}{nF} ln \frac{[ox.]}{[red.]}$$

$$E = -\frac{0{,}059}{n} \log \frac{[ox.]}{[red.]}$$

expresión final, conocida con el nombre de *fórmula de Nernst.*

Cuando [ox.] = [red.], $\log \frac{[ox.]}{[red.]} = \log 1 = 0$; el potencial debería ser cero, pero sucede que en estas condiciones se aprecia un cierto

potencial que recibe el nombre de *potencial normal*, E^0. Con esto, la fórmula de Nernst queda corregida:

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]}$$

Potenciales normales.

Ampliando el concepto ya esbozado, los potenciales normales son **los que corresponden a las semirreacciones ion-electrón, que tienen lugar en las pilas cuando el proceso se realiza a 25 °C, los metales se consideran todos en estado sólido, los gases tienen la presión de una atmósfera y los iones se encuentran a una concentración unidad.**

Los valores de los potenciales normales son relativos, y para establecer una escala absoluta se toma como potencial cero de la escala al potencial normal del electrodo de hidrógeno, en el que tiene lugar la semirreacción:

$$1/2\,H_2 \Longleftrightarrow H^+ + 1e$$

La pila que sirve para contrastar el potencial normal del hidrógeno con los potenciales de los demás elementos se representa en la figura 14-5. El electrodo de hidrógeno se consigue haciendo fluir una

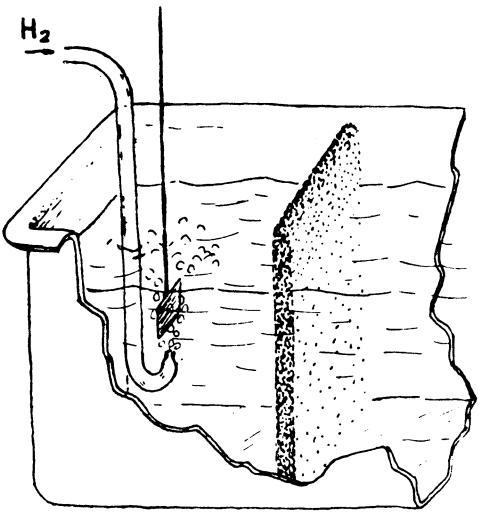


FIG. 14-5. Electrodo de hidrógeno.

corriente de este gas sobre una placa de platino, material que presenta una superficie muy porosa, en cuyas concavidades permanecen las burbujas del hidrógeno durante un cierto tiempo. Los iones H^+ se consiguen mediante la adición de un ácido.

Este potencial normal se utiliza como base de comparación y todos los demás están referidos a él.

Todos los potenciales normales oscilan aproximadamente entre ± 3. La serie ordenada de todos los potenciales normales recibe el nombre de *serie electroquímica de tensiones* (tabla 14-I).

TABLA 14 - I

Serie electroquímica de tensiones

(Potenciales normales medidos a 25° C)

SISTEMA	E°
$Li = Li^+ + e$	3,02
$Cs = Cs^+ + e$	3,02
$Rb = Rb^+ + e$	2,99
$K = K^+ + e$	2,92
$1/2\ Ba = 1/2\ Ba^{++} + e$	2,90
$1/2\ Sr = 1/2\ Sr^{++} + e$	2,89
$1/2\ Ca = 1/2\ Ca^{++} + e$	2,87
$Na = Na^+ + e$	2,712
$1/3\ Al + 4/3\ OH^- = 1/3\ Al(OH)_4^- + e$	2,35
$1/2\ Mg = 1/2\ Mg^{++} + e$	2,34
$1/2\ Be = 1/2\ Be^{++} + e$	1,70
$1/3\ Al = 1/3\ Al^{+++} + e$	1,67
$1/2\ Zn + 2OH^- = 1/2\ Zn(OH)_4^- + e$	1,216
$1/2\ Mn = 1/2\ Mn^{++} + e$	1,05
$1/2\ Zn + 2NH_3 = 1/2\ Zn(NH_3)_4^{++} + e$	1,03
$Co(CN)_6^{4-} = Co(CN)_6^{3-} + e$	0,83
$1/2\ Zn = 1/2\ Zn^{++} + e$	0,762
$1/2\ H_2C_2O_4 = CO_2 + H^+ + e$	0,49
$1/2\ Fe = 1/2\ Fe^{++} + e$	0,440
$1/2\ Cd = 1/2\ Cd^{++} + e$	0,402
$1/2\ CO = 1/2\ Co^{++} + e$	0,277
$1/2\ Ni = 1/2\ Ni^{++} + e$	0,250
$I^- + Cu = CuI + e$	0,187
$1/2\ Sn = 1/2\ Sn^{++} + e$	0,136
$1/2\ Pb = 1/2\ Pb^{++} + e$	0,126
$1/2\ H_2 = H^+ + e$	0,000
$1/2\ H_2S = 1/2\ S + H^+ + e$	−0,141
$Cu^+ = Cu^{++} + e$	−0,167

SISTEMA	E'
$1/2\ H_2O + 1/2\ H_2SO_3 = 1/2\ SO_4^- + 2H^+ + e$	−0,20
$1/2\ Cu = 1/2\ Cu^{++} + e$	−0,345
$Fe(CN)_5^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e$	−0,36
$2OH^- + 1/2\ Cl_2 = ClO^- + H_2O + e$	−0,52
$I^- = 1/2\ I_2 + e$	−0,53
$MnO_4^= = MnO_4^- + e$	−0,54
$4/3\ OH^- + 1/3\ MnO_2 = 1/3\ MnO_4^- + 2/3\ H_2O + e$	−0,57
$OH^- + 1/2\ ClO^- = 1/2\ ClO_2^- + 1/2\ H_2O + e$	−0,59
$1/2\ H_2O_2 = 1/2\ O_2 + H^+ + e$	−0,682
$Fe^{++} = Fe^{3+} + e$	−0,771
$Hg = 1/2\ Hg_2^{++} + e$	−0,799
$Ag = Ag^+ + e$	−0,800
$H_2O + NO_2 = NO_3^- + 2H^+ + e$	−0,81
$1/2\ Hg = 1/2\ Hg^{++} + e$	−0,854
$1/2\ Hg_2^{++} = Hg^{++} + e$	−0,910
$1/2\ HNO_2 + 1/2\ H_2O = 1/2\ NO_3^- + H^+ + e$	−0,94
$NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + e$	−0,99
$1/2\ ClO_3 + 1/2\ H_2O = 1/2\ ClO_4^- + H^+ + e$	−1,00
$Br^- = 1/2\ Br_2 + e$	−1,065
$H_2O + 1/2\ Mn^{++} = 1/2\ MnO_2 + 2H^+ + e$	−1,28
$Cl^- = 1/2\ Cl_2 + e$	−1,358
$7/6\ H_2O + 1/3\ Cr^{3+} = 1/6\ Cr_2O_7^= + 7/3\ H^+ + e$	−1,36
$1/3\ Au = 1/3\ Au^{3+} + e$	−1,42
$1/2\ H_2O + 1/6\ Cl^- = 1/6\ ClO_3^- + H^+ + e$	−1,45
$4/5\ H_2O + 1/5\ Mn^{++} = 1/5\ MnO_4^- + 8/5\ H^+ + e$	−1,52
$1/2\ Cl_2 + H_2O = HClO + H^+ + e$	−1,63
$H_2O = 1/2\ H_2O_2 + H^+ + e$	−1,77
$Co^{++} = CO^{3+} + e$	−1,84
$F^- = 1/2\ F_2 + e$	−2,85

Tomando como base la serie de tensiones, un sistema reduce a todos los que se encuentran por debajo de él y oxida a los que estén por encima, explicándose así el comportamiento de todos ellos en las reacciones de oxidorreducción. Se explica, por ejemplo, por qué unos metales reaccionan con los ácidos diluidos desprendiendo hidrógeno, y otros no. El Fe o el Zn reaccionan con los ácidos, dando las sales correspondientes y desplazando al hidrógeno, que pasa a átomo y se desprende:

$$SO_4H_2 + Zn \iff SO_4Zn + H_2\uparrow$$
$$SO_4H_2 + Fe \iff SO_4Fe + H_2\uparrow$$

Tanto el Fe como el Zn se encuentran por encima del hidrógeno, por tanto, le reducen, siendo a su vez oxidados por él. En cambio, el Cu

o el Pt se encuentran por debajo y no reaccionan al no poder reducirle.

Diremos por último que los potenciales de las semirreacciones red-ox dependen enormemente de las concentraciones de iones hidroxonio e hidroxilo, es decir, del *p*H, por lo que éste es un factor fundamental en la realización de este tipo de reacciones.

Ajuste de reacciones red-ox; semirreacciones ion-electrón.

El ajustar una reacción red-ox, es decir, la introducción de los coeficientes necesarios para que el número de átomos de cada elemento sea el mismo en ambos miembros, es una operación que no puede hacerse a simple vista en la inmensa mayoría de los casos, pero que se realiza de una manera sencilla y sistemática.

El fundamento de todos los métodos de ajuste se apoya en el hecho de que el **número de electrones que cede el agente reductor es exactamente el mismo que gana el agente oxidante.**

De entre los varios métodos existentes, el más racional y completo es el llamado ion-electrón, basado en considerar por separado las dos semirreacciones en forma iónica. La reacción total se obtiene también en forma iónica, pero el paso de ésta a la molecular se realiza fácilmente a simple vista.

La mejor manera de comprender este método es aplicarlo a casos concretos.

PRIMER EJEMPLO. Reacción red-ox que se produce entre el cloro y el ácido sulfhídrico:

$$Cl_2 + SH_2 \Longleftrightarrow ClH + S$$

En primer lugar, se determinan los números de oxidación de todos los elementos, antes y después de producirse la reacción:

$$Cl_2^0 + S^{-2}H_2^{+1} \Longleftrightarrow Cl^{-1}H^{+1} + S^0$$

El sistema oxidante lo forma el cloro, pues pasa de carga 0 a -1, con ganancia de un electrón. El azufre se oxida al pasar de carga -2 a carga 0, constituyendo el sistema reductor. Se plantean ambas semirreacciones:

$$1/2\, Cl_2 \Longleftrightarrow Cl^- \qquad \text{(sistema oxidante)}$$
$$S^{-2} \Longleftrightarrow S \qquad \text{(sistema reductor)}$$

Se hace intervenir el balance de electrones:

$$1/2\,Cl_2 + 1e \Longleftrightarrow Cl^-$$
$$S^{-2} \Longleftrightarrow S + 2e$$

Como el número de electrones ganado por el oxidante ha de ser el mismo que el perdido por el reductor, se multiplica cada semirreacción por el número de electrones que aparece en la otra:

$$Cl_2 + 2e \Longleftrightarrow 2Cl^-$$
$$S^{-2} \Longleftrightarrow S + 2e$$

Se suman las dos semirreacciones, obteniéndose la reacción total en forma iónica:

$$Cl_2 + S^{-2} \Longleftrightarrow 2Cl^- + S$$

Por último, se pasa a la forma molecular haciendo intervenir al hidrógeno, elemento que no ha aparecido en las semirreacciones por no sufrir en este proceso oxidación ni reducción:

$$Cl_2 + SH_2 \Longleftrightarrow 2ClH + S$$

SEGUNDO EJEMPLO. Cuando en la reacción intervienen aniones o moléculas oxigenadas, generalmente es necesario hacer intervenir en el ajuste al agua y a sus iones.

Se trata de ajustar la reacción que tiene lugar entre el sulfato sódico y el carbono:

$$SO_4Na_2 + C \Longleftrightarrow CO_2 + SNa_2$$

En primer lugar, se calculan los números de oxidación:

$$S^{+6}O_4{}^{-2}Na_2{}^{+1} + C^0 \Longleftrightarrow C^{+4}O_2{}^{-2} + S^{-2}Na_2{}^{+1}$$

Se plantean las dos semirreacciones que corresponden a los elementos que cambian de valencia, teniendo en cuenta que solamente se pueden poner en forma iónica los ácidos, bases y sales:

$$SO_4^{=} \Longleftrightarrow S^{=}$$
$$C \Longleftrightarrow CO_2$$

como el CO_2 es un anhídrido, no posee forma iónica, por lo cual se le escribe completo.

Se ajustan ambas semirreacciones. En la primera, existen cuatro oxígenos en el primer miembro, que en el segundo no figuran. Para

soslayar este inconveniente se le suman al segundo miembro los oxígenos necesarios en forma de agua:

$$SO_4^= \Longleftrightarrow S^= + 4H_2O$$

con lo cual aparecen ocho hidrógenos en el segundo miembro. Entonces se le suman al primer miembro los hidrógenos necesarios, en forma de protones:

$$SO_4^= + 8H^+ \Longleftrightarrow S^= + 4H_2O$$

Procediendo de igual forma en la segunda semirreacción:

$$C + 2H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + 4H^+$$

En general, para efectuar este paso se añade agua en donde falte oxígeno y protones en donde falte hidrógeno.

Acto seguido se efectúa el balance electrónico:

$$\begin{aligned} SO_4^= + 8H^+ + 8e &\Longleftrightarrow S^= + 4H_2O \\ C + 2H_2O &\Longleftrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e \end{aligned}$$

Se multiplican ambas semirreacciones por los números adecuados para que el número de electrones sea igual en ambas:

$$\begin{aligned} SO_4^= + 8H^+ + 8e &\Longleftrightarrow S^= + 4H_2O \\ 2C + 4H_2O &\Longleftrightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e \end{aligned}$$

Se suman las dos semirreacciones:

$$SO_4^= + 2C + 4H_2O + 8H^+ + 8e \Longleftrightarrow S^= + 2CO_2 + 4H_2O + 8H^+ + 8e$$

Se simplifican H_2O, H^+ y e:

$$SO_4^= + 2C \Longleftrightarrow S^= + 2CO_2$$

con lo cual la reacción ya está ajustada iónicamente.

Para pasar a la forma molecular se hace intervenir al sodio, elemento cuya carga ha permanecido invariable a lo largo de la reacción:

$$SO_4Na_2 + 2C \Longleftrightarrow 2CO_2 + SNa_2$$

Determinación del pH por medida de potenciales.

Las variaciones de potencial que experimentan diferentes electrodos con los cambios de *p*H son la base de su medida por procedimientos electrométricos.

El potencial normal del hidrógeno sufre una variación de 0,0591 voltios por cada unidad de *p*H. Este dato está referido a 25 °C y varía proporcionalmente para otras temperaturas. Además del electrodo de hidrógeno, otros electrodos de uso más práctico registran la misma variación en sus potenciales, como sucede con el formado por una mezcla equimolecular de quinona y quinhidrona, o el electrodo de vidrio blando, vidrio especial en cuya composición intervienen el litio y algunas tierras raras.

Un *p*H-metro (Fig. 14-6) consiste en esencia en un voltímetro

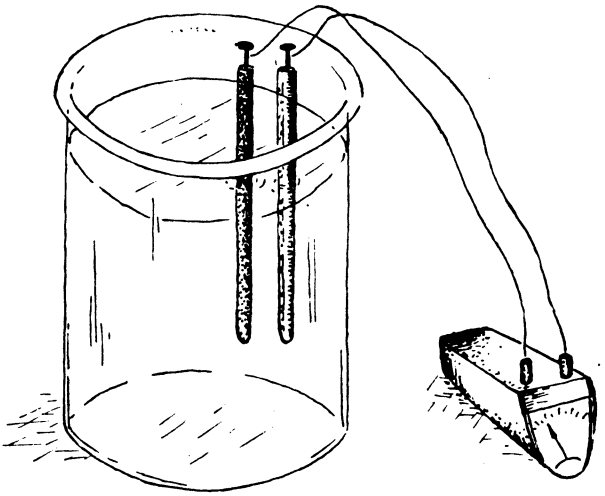


FIG. 14-6. Fundamento del *p*H-metro.

que acusa las variaciones de potencial, y a cuyos bornes están conectados los electrodos de la pila, uno de los cuales es el electrodo indicador (de quinona-quinhidrona o vidrio blando) y el otro un electrodo de referencia, necesario para completar la pila, que suele ser el electrodo de calomelanos (mercurio y cloruro mercurioso en presencia de ácido clorhídrico) o el electrodo de plata (cloruro de plata y cloruro potásico).

Para realizar la medida del *p*H de una disolución se introducen en ella los electrodos del *p*H-metro, y en la escala del voltímetro se lee la variación producida en el potencial, a partir de la cual se calcula el *p*H.

Acumuladores.

Un acumulador o pila secundaria es un sistema que produce energía eléctrica a expensas de una reacción química.

En una pila, el paso de la corriente origina una transformación química. Ahora bien, al paso de la corriente se opone una fuerza contraelectromotriz. Si en un proceso electrolítico se interrumpe el paso de la corriente, el proceso químico se desarrolla en sentido contrario, devolviendo la energía eléctrica que antes consumió.

Un acumulador es, pues, una pila galvánica reversible. En primer lugar hay que proceder a *cargar* la pila, es decir, producir por la electrólisis los compuestos químicos que posteriormente se descompondrán y devolverán energía eléctrica, en el fenómeno de la *descarga.*

Para ser un buen acumulador se requiere una pila reversible, de bajo precio y gran capacidad, para que pueda suministrar una gran cantidad de corriente. Es también exigible un potencial constante.

El *acumulador de plomo* consta de dos láminas de dicho metal introducidas en ácido sulfúrico. Una de las láminas actúa de cátodo y de ánodo la ligera capa de bióxido de plomo que se deposita sobre la otra lámina.

El proceso químico es el siguiente:

$$2SO_4Pb + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + Pb + 2SO_4H_2$$

De izquierda a derecha se efectúa la *carga,* y la *descarga,* en el sentido contrario.

En la descarga, el Pb metálico (cátodo) pasa a Pb^{2+}, cediendo dos electrones que quedan sobre la lámina; el PbO_2 (ánodo) toma dos electrones de la lámina, pasando a Pb^{2+}. Entre ambas láminas, cargadas negativa y positivamente, se establece la corriente eléctrica.

CAPITULO XV

ESTUDIO DE ALGUNOS ELEMENTOS QUIMICOS (I)

Después del estudio preliminar realizado, en el que se han tratado las cuestiones más importantes, relativas a los conceptos estructurales y a sus lazos de unión con el comportamiento de las sustancias químicas en general, es conveniente detenerse a considerar cómo estos conocimientos adquiridos pueden aplicarse al estudio particular de los elementos químicos y de sus combinaciones.

En este y siguientes capítulos se tratan las propiedades y características de algunos elementos y compuestos, precisamente aquellas que están más íntimamente ligadas a los caracteres estructurales y energéticos. No pretendemos tratar por completo a todos y cada uno de los elementos, sino a aquellos que presentan propiedades más importantes, dejando a un lado algunas cuestiones, puramente memorísticas, que el alumno ya conoce de estudios anteriores, y que puede renovar hojeando cualquier volumen de Química general.

Estudio del hidrógeno: isótopos, propiedades *.

Isótopos. Son tres los isótopos del hidrógeno: el hidrógeno ordinario o *protio,* cuyo núcleo está formado por un protón; el hidrógeno pesado o *deuterio,* con un protón y un neutrón en un núcleo, y el *tritio,* con un protón y dos neutrones. Para todos ellos la estructura electrónica está constituida por un único electrón. La tabla 15-I recoge algunas de las características de estos isótopos.

El tritio existe en cantidades tan pequeñas que apenas pueden ser detectadas, con la circunstancia de que, por ser radiactivo, se desintegra espontáneamente. Se produce en ciertos procesos radiactivos naturales.

* Antes de emprender este estudio deben repasarse concienzudamente los conceptos explicados en el capítulo II.

TABLA 15 - I

Isótopos del hidrógeno

ISOTOPO	Representación	Masa	Abundancia (%)
Protio	H, H_1^1	1,008123	99,9844
Deuterio	D, H_1^2	2,014708	0,0156
Tritio	T, H_1^3	3,01707	—

Desde el año 1962 se especula con la posibilidad de un cuarto isótopo del hidrógeno, de masa 4, cuya existencia no ha sido confirmada por el momento.

Atomo y molécula. Al tener todos los isótopos la misma estructura electrónica, la notación es $1s$ en cualquier caso. Este único electrón, necesariamente ha de estar desapareado, por lo que dos átomos cualesquiera pueden unirse mediante un enlace covalente, formando una *molécula biatómica,* siempre que los *spines* de ambos electrones tengan signo contrario.

Las moléculas del hidrógeno no son todas iguales a causa de la existencia de isótopos, pudiendo existir, al menos, tres clases de ellas:

H : H
H : D
D : D

las primeras predominan de forma muy notable, pero la existencia de las demás tiene influencia en las propiedades que dependen fundamentalmente de la masa, pues dado el pequeño valor de la del hidrógeno, la variación que se produce de un isótopo a otro es muy importante en relación con la del protio.

Las moléculas de hidrógeno están saturadas, no tienen momento dipolar, por lo que la unión entre ellas se realiza por fuerzas de VAN DER WAALS de dispersión, muy pequeñas, y los puntos de fusión y ebullición son extremadamente bajos (tabla 15-II).

Densidad y difusibilidad. El hidrógeno es el gas más ligero de todos, por ser el de menor masa molecular. Su densidad es:

$$\frac{2{,}016\ (\text{P. m.})}{22{,}415\ (\text{V. m.})} = 0{,}0899\ \text{g/litro}$$

TABLA 15 - II

Características del hidrógeno

HIDROGENO	P. F. (° C)	P. E. (° C)	Temperatura crítica (° C)	Presión crítica (atm.)
	– 259,3	– 252,8	– 239,9	12,8

Por su ligereza, no existe libre en la Tierra, escapa a las zonas más altas de la atmósfera, de donde sigue a las cercanías del Sol.

Debido también a su pequeña masa, el hidrógeno es el gas más difusible, pues le corresponde la máxima velocidad de difusión.

Comportamiento anormal del gas hidrógeno. Los gases reales se apartan del comportamiento de los ideales, debido a la disminución de la presión ejercida por las moléculas, a causa de las atracciones que tienen lugar entre ellas. Sin embargo, el comportamiento del hidrógeno es completamente anormal. Su recta pv/p (Fig. 2-5) no responde a la de los gases reales, pero tampoco a la de los gases perfectos, quedando por encima de éstos, razón por la que se le llama *gas hiperideal.* La razón de que su recta supere la del gas ideal tiene que ser necesariamente que, en él, se produzca un aumento de la presión, al contrario que en los demás gases reales. Si en los gases normales la disminución de presión la produce una atracción intermolecular, en el hidrógeno tiene que haber repulsión entre las moléculas para que la presión aumente.

Efectivamente así sucede, y la constitución electrónica lo explica. La molécula de hidrógeno está formada por dos núcleos y un orbital común en el que giran los dos electrones (Fig. 15-1). Los dos núcleos han de disponerse uno a cada lado del orbital, quedando al descubierto por no haber más electrones que los protejan. Al acercarse dos moléculas, el campo eléctrico de dos protones provoca una fuerte repulsión y la velocidad aumenta, chocando con más fuerza contra las paredes del recipiente.

No es éste el único resultado que pone de manifiesto la existencia de fuerzas repulsivas. En los gases, un aumento de la presión exterior provoca un calentamiento por la pérdida de energía cinética y el aumento de las fuerzas atractivas de Van der Waals, mientras que, al disminuir la presión, las moléculas se expansionan, tomando

calor para aumentar la energía cinética y vencer a las fuerzas atractivas y, en consecuencia, se enfrían. En el hidrógeno todo sucede al contrario, al comprimir se enfría y al disminuir la presión se calienta. Habida cuenta de su especial constitución, este resultado es lógico. Al acercarse las moléculas, han de vencer las fuerzas repulsivas,

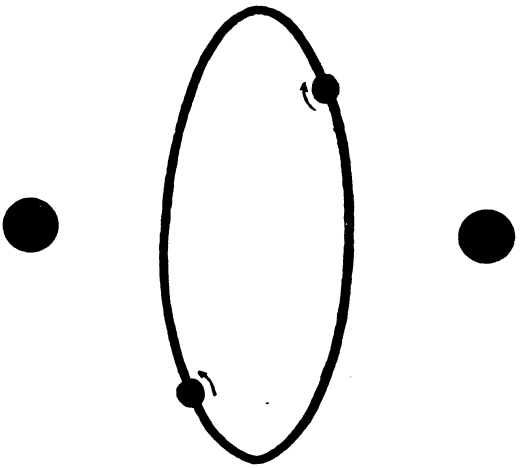


FIG. 15-1. Molécula de H_2.

operación en la que gastan energía, enfriándose. En cambio, cuando se expansionan se ven impulsadas por la repulsión, ganan estabilidad y desprenden energía, calentándose.

Energía del enlace. Cuando dos átomos de hidrógeno se unen para formar una molécula, se libera una importante cantidad de energía.

$$H+H \Longleftrightarrow H_2+103{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad [1]$$

Por cada 2 g de hidrógeno molecular formado se desprenden 103,4 kcal. Esta misma cantidad de energía, que se desprende al formarse el enlace, es la que hay que aplicar para destruirlo, *energía de disociación,* por lo que se puede afirmar que se trata de una unión fuerte.

La disociación del hidrógeno molecular puede realizarse por medio de radiaciones electromagnéticas, chispas eléctricas de un arco voltaico, o por medio de la energía térmica, que ha de ser muy elevada (tabla 15-III) para que la disociación sea apreciable.

TABLA 15 - III

Influencia de la temperatura en la disociación del H_2

Temperatura (° K)	% disociado
1 000	$3{,}7 \times 10^{-7}$
2 000	0,122
2 500	3
3 000	15
4 000	63,3
6 000	98,8
> 6 000	$\simeq 100$

Por el método del arco voltaico (Fig. 15-2), la energía de disociación la proporciona el choque contra las moléculas de los electrones que saltan entre los dos polos. Sin embargo, el rendimiento de la reacción de disociación es mucho más pequeño de lo que cabría es-

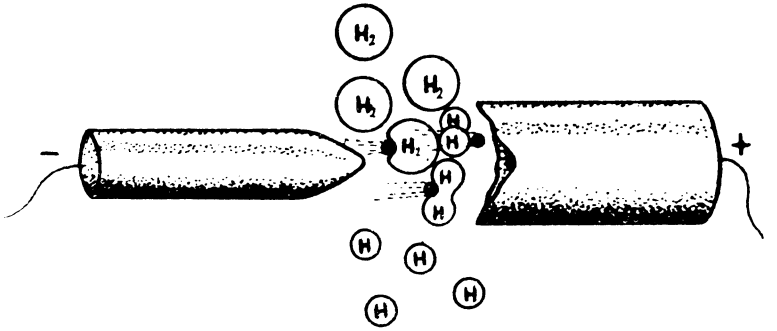


FIG. 15-2. Disociación del H_2 por medio del arco voltaico.

perar. Si se calcula teóricamente la velocidad de la reacción [1], en el sentido endotérmico, mediante la teoría cinética, teniendo en cuenta que dicha velocidad es proporcional al número de choques producidos, se obtiene un valor mucho mayor que el real. Muchos de los choques no son eficaces, pues aunque los dos átomos se separan en virtud de la energía que reciben, al cesar ésta, vuelven a unirse, devolviéndola.

Propiedades del hidrógeno atómico. Es mucho más reactivo que

el molecular, ya que para que éste reaccione se precisa romper antes el enlace, es decir, necesita *energía de activación.*

En la unión de los dos átomos de hidrógeno para formar una molécula se produce el efecto contrario al descrito en su disociación por medio del arco voltaico: al chocar dos átomos se produce la molécula con desprendimiento de 103,4 kcal. La velocidad de la reacción [1] tampoco responde al valor calculado en el sentido exotérmico, siendo igualmente menor. La energía desprendida al formarse la molécula es precisamente la que ésta necesita para volver a disociarse, y así lo hace, a menos que otra sustancia absorba parcial o totalmente esa energía. En efecto, si los dos átomos chocan simul-

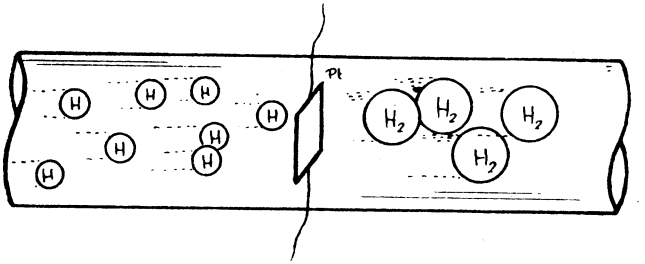


FIG. 15-3. Calor de formación de la molécula de H_2.

táneamente entre sí y con un tercer cuerpo, la molécula formada es estable, pues la energía se reparte, y la que corresponde a la molécula ya no es suficiente para producir la disociación.

Estos hechos se demuestran con la experiencia siguiente (figura 15-3):

Por el interior de un tubo, en cuyo centro se ha colocado una placa de platino, se hace circular hidrógeno atómico. Hasta llegar a la placa metálica apenas se forma hidrógeno molecular, pero en los choques que con ella se producen la energía se reparte entre las moléculas formadas y el platino. En la zona posterior a la placa todo el hidrógeno se encuentra en forma de moléculas, mientras que aquélla se va calentando, alcanza las temperaturas del rojo y rojo blanco y, finalmente, funde.

Este procedimiento es el que se usa en la soldadura de metales de elevado punto de fusión, mediante el empleo del soplete de hidrógeno atómico (Fig. 15-4). En este soplete se provoca previamente la formación de hidrógeno atómico, con el empleo de un arco eléctri-

co; después, el calor desprendido en la formación de nuevas moléculas produce la fusión y soldadura de las piezas metálicas. El soplete de hidrógeno atómico tiene la ventaja de que la atmósfera creada es

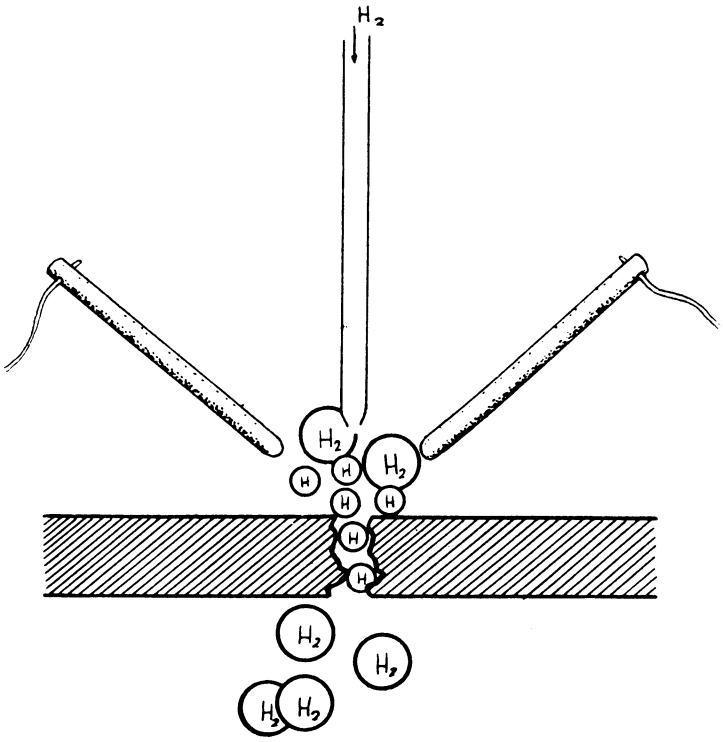


FIG. 15-4. Soplete de hidrógeno atómico.

reductora, no contiene oxígeno y no se forman ácidos o compuestos derivados que disminuirían la calidad de la soldadura.

Tipos de hidruros; naturaleza del enlace y propiedades generales.

Los hidruros son las combinaciones binarias del hidrógeno con los demás elementos.

El hidrógeno ocupa una posición central en la tabla de electronegatividades, y por ello tiene capacidad para reaccionar tanto con los

elementos de electronegatividad elevada como con los que la tienen pequeña.

El hecho de tener un solo electrón en su única capa, capa que, por otra parte, queda completa con dos electrones, es causa de que se puedan formar iones de los dos signos:

$$H \Longleftrightarrow H^+ + 1e - 313{,}6 \text{ kcal/mol}$$
$$H + 1e \Longleftrightarrow H^- + 16{,}4 \text{ kcal/mol}$$

Es más estable el H^- que el H^+. La afinidad electrónica del protón aislado es muy alta, pues el campo eléctrico creado es muy intenso y atrae fuertemente al electrón. Por esta razón, el átomo de hidrógeno requiere la aplicación de un potencial de ionización muy elevado antes de ceder su electrón.

También se une el hidrógeno con los elementos centrales del sistema periódico, metales de transición, para formar hidruros.

Según la clasificación de Paneth, los hidruros se agrupan en tres tipos:

a) *Hidruros covalentes o volátiles.* Son las combinaciones binarias del hidrógeno con los elementos más fuertemente electronegativos.

b) *Hidruros iónicos o salinos.* Son las combinaciones del hidrógeno con los elementos poco electronegativos.

c) *Hidruros intersticiales.* Son las combinaciones del hidrógeno con los elementos de transición.

Hidruros volátiles.

Parece que su enlace debería ser iónico al ceder el hidrógeno su electrón al átomo electronegativo, pero el potencial de ionización es muy alto.

La unión en estos hidruros es de tipo covalente, se forman pares electrónicos compartidos entre átomos de hidrógeno y los elementos de los grupos del flúor, oxígeno y nitrógeno, así como con el carbono, silicio y boro. Los hidruros de estos tres últimos elementos reciben, respectivamente, los nombres de *hidrocarburos, silanos* y *boranos.* Estas tres series de compuestos son de una extensión tal que requiere un estudio particular, aparte de la visión general que se da en este apartado.

Los hidruros de halógenos tienen un par electrónico compartido,

dos los de anfígenos y tres los de nitrógeno y su grupo. La electronegatividad del hidrógeno es menor que la de cualquiera de los elementos con los que forma hidruros volátiles. Quiere esto decir que los pares de electrones se alejan mucho del protón y, prácticamente, dejan de pertenecerle. Entonces el protón es atraído hacia las envolventes electrónicas, penetrando en ellas hasta quedar en equilibrio con los núcleos.

Los hidruros volátiles forman moléculas semejantes en su corteza electrónica a las de átomos de gases nobles que tuvieran sus núcleos escindidos, con un núcleo principal y uno o varios protones. Estas moléculas tienen dipolos, al sentirse en el exterior el campo eléctrico creado por el protón o protones. Por esta razón pueden orientarse y, al unirse, se forma el enlace por hidrógeno (Cap. XI).

El momento dipolar decrece al aumentar el número de capas electrónicas, por quedar los protones cada vez más en el interior de la molécula, haciendo sentir con menor intensidad su influjo al exterior. También decrece de derecha a izquierda en el sistema periódico, siendo el mayor el que corresponde a la molécula de ácido fluorhídrico, seguido del agua y el amoniaco: la carga nuclear aumenta del nitrógeno al flúor, y con ella la repulsión que el núcleo ejerce sobre los protones, que hace que la situación de equilibrio de éstos sea cada vez más externa (Fig. 15-5).

A medida que aumenta el peso atómico del hidruro disminuye su estabilidad y aumenta el poder reductor. El FH no es en absoluto reductor, no hay ningún elemento capaz de quitarle un electrón, y, para hacerlo, hay que recurrir a la electrólisis. En cambio, el IH es un reductor fuerte, porque la capa electrónica externa se encuentra muy alejada del núcleo y los electrones no se encuentran muy atraídos (Fig. 15-5). Lógicamente, al aumentar el poder reductor disminuye la estabilidad, pues el hidruro se descompone al ceder electrones.

Según la teoría de Brönsted, los hidruros volátiles pueden actuar como ácidos, ya que poseen protones y pueden cederlos, con una facilidad creciente de arriba abajo e izquierda derecha, como se comprende al aplicar los términos de aquella teoría (Fig. 15-5).

Hidruros salinos.

Se forman por la unión de los alcalinos, alcalinotérreos y algunas tierras raras con el hidrógeno. Los elementos poco electronega-

tivos ceden sus electrones externos al hidrógeno, que se transforma en ion negativo:

$$Na + H \Longleftrightarrow Na^+ + H^-$$

No existen hidruros de Be y Mg por ser estos elementos muy pequeños, con un campo eléctrico muy fuerte que impide la cesión de electrones al hidrógeno.

La unión en estos hidruros es típicamente iónica. El ion H^- tie-

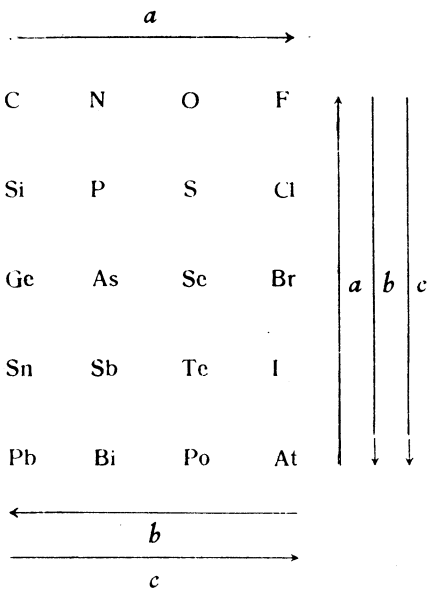


FIG. 15-5. *a)* Variación del momento dipolar de los hidruros volátiles. *b)* Variación del poder reductor de los hidruros volátiles. *c)* Variación de la acidez de los hidruros volátiles. Las flechas indican el sentido de crecimiento.

ne envolvente electrónica y es susceptible de intervenir en la formación de redes cristalinas. Los hidruros salinos son sólidos a la temperatura ambiente y poseen altos puntos de fusión y ebullición.

Son conductores de la corriente eléctrica, cuando están fundidos, y la electrólisis que sufren es una patente demostración de cómo están constituidos, ya que aparece hidrógeno en el ánodo, lo cual no puede explicarse si no es por la existencia del H^-.

Se disuelven en agua, produciéndose una verdadera reacción: el

H^- del hidruro forma moléculas de hidrógeno con el H^+ del agua, quedando en la disolución los iones metálicos y los OH^-. El desprendimiento de hidrógeno al reaccionar con el agua es causa de que sean reductores enérgicos. En ocasiones, el poder reductor se manifiesta incluso en el estado sólido.

Arden en la atmósfera, en rápida reacción, produciéndose agua.

Se obtienen por síntesis directa, pasando corriente de hidrógeno sobre el metal fundido.

Hidruros intersticiales.

Son las combinaciones del hidrógeno con los metales de transición.

No suponen la formación de ningún tipo de enlace. El metal se encuentran en aglomeración compacta y, al formarse el hidruro, conserva su estructura y sus propiedades metálicas, que sólo sufren muy ligeras variaciones.

El hidrógeno es lo suficientemente pequeño como para poder penetrar en los intersticios de la red metálica. Previamente hay que disociar las moléculas, ya que son átomos los que se introducen en la red, estando catalizada esta disociación por la superficie del metal.

Al entrar el H en el hueco, pasa a H^+ y el electrón se incorpora al gas electrónico. Entre el protón y los restos positivos se origina una repulsión, por lo que la red se expande: los hidruros intersticiales son menos densos que los metales a que corresponden.

No son compuestos estequiométricos. La cantidad de hidrógeno que entra en la red metálica es variable, depende fundamentalmente de dos factores: la presión y la temperatura. La temperatura produce una elevación de la energía del hidrógeno, que tiende a salirse de la red; la presión le impulsa a entrar en ella. Operando a baja temperatura y elevada presión se obtienen hidruros de gran riqueza en hidrógeno; el paladio puede admitir hasta mil veces su volumen.

Estos hidruros son muy reductores por la facilidad que tienen para desprender hidrógeno. Son factores muy importantes en la catálisis de todas las hidrogenaciones.

Elementos gaseosos del segundo periodo: nitrógeno, oxígeno y flúor, energía de disociación y su relación con el comportamiento químico.

Estos tres elementos son los que encabezan sus respectivos grupos en el sistema periódico. El primer elemento de cada grupo presenta anormalidades con respecto a los demás. Este hecho general ocurre en todos los grupos o familias. Las propiedades de estos primeros elementos se encuentran en la misma línea que las de los demás, pero están muy exaltadas. Tiene que haber una diferencia entre estos elementos, que son los que ocupan el segundo periodo, y el resto de los elementos de sus respectivos grupos para poder explicar la anomalía. Esta diferencia la presentan en su estructura electrónica, ya que los elementos referidos **no tienen electrones *d*.**

Los tres elementos, nitrógeno, oxígeno y flúor, son electronegativos, sus átomos se unen por enlace covalente en moléculas biatómicas neutras, moléculas que no tienen momento dipolar, y se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals de dispersión, de carácter muy débil, causa por la que los tres son gaseosos y de bajos puntos de fusión y ebullición (tabla 15-IV).

TABLA 15 - IV

Características de los elementos gaseosos del II periodo

ELEMENTO	P. F. (° C)	P. E. (° C)	E de disociación (kcal/mol)
Nitrógeno	−210,5	−195,8	169,6
Oxígeno	−218,5	−183	116,7
Flúor	−233	−187,9	37,6

Se observan dos características que diferencian las moléculas de estos tres gases:

a) El número de enlaces producidos entre los dos átomos es distinto. El átomo de nitrógeno tiene configuración electrónica externa $2s^2p^3$, existen tres electrones desapareados (Fig. 8-17) y capacidad para formar tres enlaces covalentes. La configuración del átomo de oxígeno es $2s^2p^4$, con dos electrones desapareados y dos enlaces. Por último, el flúor sólo puede tener un electrón desapareado, configuración $2s^2p^5$, con formación de un solo enlace.

b) La fuerza de unión entre los átomos de cada molécula disminuye desde el nitrógeno al flúor en una proporción muy considerable. La energía de disociación necesaria para separar los dos átomos de una molécula de flúor es casi la tercera parte de la que hace falta para romper la molécula de oxígeno, y más de cuatro veces menor que la que requiere la del nitrógeno.

Los dos resultados están relacionados. La unión covalente es fuerte, necesita mucha energía para romperse y ésta se hace mayor cuantos más enlaces hay que vencer: **la energía de disociación de una molécula crece con el número de enlaces.**

El comportamiento químico se relaciona íntimamente con la energía de disociación. Los elementos que intervienen en una reacción han de pasar previamente al estado atómico, lo cual es tanto más dificultoso cuanto mayor sea la energía de disociación, al ser necesaria más energía para activar el proceso.

La reactividad de los tres elementos que se comparan es inversamente proporcional a sus energías de disociación.

El flúor es el más reactivo de todos los elementos y reacciona con todos ellos, incluso con el carbono, cuya inercia es grande. Unicamente no reacciona por completo con el Cu y el Mn, porque estos metales se *pasivan,* es decir, inician la reacción, pero quedan cubiertos por una primera capa del compuesto resultante, capa que se comporta como escudo protector del resto de la masa que no llega a reaccionar.

La reactividad del oxígeno es menor, aun cuando sigue siendo grande. Reacciona con todos los elementos, excepto con los halógenos, nitrógeno y gases nobles. La afinidad de los elementos para con el oxígeno crece en proporción inversa a la electronegatividad.

La inercia del nitrógeno es grande, sólo superada por la de los gases nobles. Unicamente entra en reacción directa con los elementos alcalinos y alcalinotérreos cuando se le suministra una energía inicial. Se le emplea en la creación de atmósferas inertes. La importante función que desempeña en la atmósfera es la de amortiguar los efectos de la mayor reactividad del oxígeno.

Ozono.

La molécula de oxígeno puede presentarse en tres formas distintas:

a) Oxígeno normal, molécula biatómica. Prácticamente todo el oxígeno atmosférico se encuentra en esta forma.

b) Ozono, molécula triatómica.

c) Oxozono, molécula tetra-atómica. En realidad es la asociación de dos moléculas biatómicas; sólo existe a muy bajas temperaturas.

Las distintas formas moleculares que puede adoptar un mismo elemento se llaman *estados alotrópicos.*

La molécula de oxígeno normal, O_2, es muy estable, para rom-

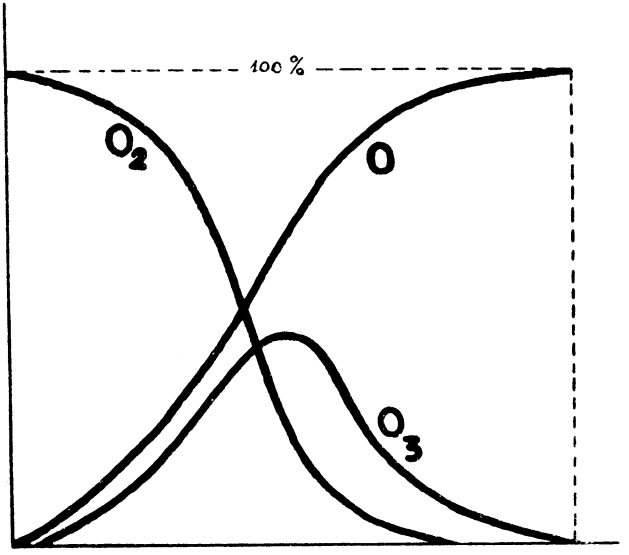


FIG. 15-6. Influencia de la temperatura en la composición del oxígeno.

perla se necesitan altas temperaturas: a 4 000 °K se encuentran disociadas el 61 por 100 de las moléculas. Cuando se disocia el oxígeno es difícil llegar a un rendimiento del 100 por 100. Al disociarse las moléculas de oxígeno coexisten los átomos con ellas y unos y otras se unen formando moléculas de ozono:

$$O_2 + O \rightleftharpoons O_3 + 24{,}6 \text{ kcal/mol} \qquad [2]$$

Para obtener ozono es necesario crear antes oxígeno atómico. En la figura 15-6 se estudian las variaciones de la concentración relativa de todas las especies del oxígeno que se producen al variar la temperatura.

A temperaturas bajas todo es O_2. Al aumentar la temperatura comienzan a disociarse algunas moléculas, produciendo oxígeno atómico, una parte del cual se une a las moléculas no disociadas, dando lugar a la aparición de ozono. La proporción de ozono crece hasta llegar a un máximo, a partir del cual desciende nuevamente, para hacerse cero en un punto en el cual se tiene un 100 por 100 de oxígeno atómico.

De la figura se deduce que de ningún modo puede alcanzarse un porcentaje elevado de ozono, y que su máxima estabilidad tiene lugar a temperaturas medias.

La formación de ozono es exotérmica [2]. Las altas temperaturas desplazan las reacciones exotérmicas hacia el sentido en el que se absorbe calor (LE CHATELIER). La reacción [2], si la temperatura sobrepasa un cierto límite, se desplaza hacia la formación de O y O_2, disociándose a su vez las moléculas de O_2 hasta alcanzar el punto máximo del contenido de oxígeno atómico.

Por otra parte, las temperaturas bajas tampoco favorecen la formación de ozono, ya que la reacción:

$$3O_2 \Longleftrightarrow 2O_3 - 68{,}9 \text{ kcal/mol}$$

es endotérmica y su desplazamiento hacia la derecha está condicionado al aumento de la temperatura.

La acción conjunta de ambos factores es la causa de que la máxima estabilidad del ozono se encuentre en un punto de temperatura media.

La molécula del ozono es triangular (Fig. 15-7), como ha podido

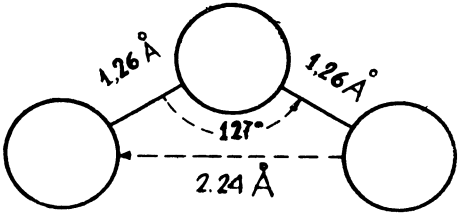


FIG. 15-7. Disposición de la molécula de ozono.

estudiarse mediante el empleo de la difracción de electrones. Para mejor estudiar el ozono se *congela el equilibrio*. Esta operación se realiza muy frecuentemente y se basa en que todo equilibrio necesita

tiempo para desplazarse, por muy desfavorables que sean las condiciones en que se encuentre. Si en el punto de máximo contenido de ozono (Fig. 15-6) se produce un violento enfriamiento, hasta las proximidades del 0 absoluto, el equilibrio tiende a desplazarse, pero a tan baja temperatura la velocidad del desplazamiento es muy pequeña, y durante un apreciable espacio de tiempo este equilibrio se mantiene tal y como se encontraba a temperaturas elevadas, pero reducidos sus componentes al estado sólido o líquido. En estas condiciones pueden estudiarse con mucho mayor facilidad moléculas tales como las del ozono.

Los puntos de fusión y ebullición del O_3 son más altos que los del O_2, lo cual quiere decir que las fuerzas de Van der Waals son más intensas.

El ozono es azulado en estado gaseoso, el color se oscurece al hacerse líquido y llega a negro en el estado sólido.

Gases nobles; aplicaciones.

Ocupan el grupo 18 del sistema periódico.

Su característica principal es la estructura electrónica externa s^2p^6 para todos ellos, excepto para el helio que es ls^2, es decir, todos los gases nobles tienen en su capa externa el máximo número posible de electrones. Todos son gases y sus moléculas monoatómicas. En las proximidades del 0 absoluto se hacen líquidos. Sus puntos de fusión y ebullición son enormemente bajos debido a lo pequeño de las fuerzas de Van der Waals de dispersión que los unen, éstas crecen con el tamaño de los átomos, y por ello los puntos son más elevados a medida que aumenta el número atómico (tabla 15-V).

TABLA 15 - V

Características de los gases nobles

Símbolo	Número atómico	P. F. (° C)	P. E. (° C)	% en el aire (volumen)	Estructura electrónica externa
He	2	−272	−268	0,0005	$1s^2$
Ne	10	−248	−245	0,0016	$2s^2p^6$
A	18	−190	−185	0,932	$3s^2p^6$
Kr	36	−157	−151	0,00011	$4s^2p^6$
Xe	54	−111	−106	0,000008	$5s^2p^6$
Rn	86	− 71	− 62		$6s^2p^6$

No se les conoce ningún compuesto, y se les atribuye valencia 0, lo cual equivale a la negación de toda posibilidad de combinarse.

Los gases nobles se encuentran en el aire en pequeña proporción. El más abundante es el argón y el único que no existe en la atmósfera es el radón, que se produce solamente en algunas emanaciones radiactivas del thorio y el actinio.

Su obtención no puede lograrse por vía química a causa de la inercia que los caracteriza, por lo que se recurre a la destilación fraccionada del aire líquido.

Aplicaciones de los gases nobles. La principal es la producción de la atmósfera de las lámparas de incandescencia. Una lámpara no puede funcionar en presencia del oxígeno, porque a la elevada temperatura que se alcanza, el filamento de volframio reaccionaría con él; puede hacerlo al vacío, pero el volframio incandescente se volatiliza y se condensa en las partes frías de la superficie interna de la lámpara, restando luminosidad y duración. Cuando en lugar de vacío se coloca un gas inerte, la volatilización se retarda, siendo este retraso tanto mayor cuanto mayor sea el peso atómico del gas empleado. Por otra parte, cuanto mayor sea el peso atómico del gas, la conductividad eléctrica y calorífica de éste disminuye, razón por la cual las lámparas modernas son mucho más pequeñas y luminosas que las antiguas, en las cuales se empleaba el nitrógeno.

Las lámparas fluorescentes son verdaderos tubos de descarga que contienen gases inertes a muy baja presión: por efecto de la descarga, los electrones de los átomos del gas noble se activan y pasan a niveles superiores, de los que caen al cesar el efecto, emitiendo las radiaciones luminosas que constituyen la fluorescencia. Modernamente se ha observado que ciertos vapores como el de mercurio tienen las mismas aplicaciones. Los gases nobles, y de ellos el helio por ser el más ligero, se emplean para rellenar globos y dirigibles, en sustitución del hidrógeno usado antiguamente. Con el helio, o gases nobles en general, se evita el peligro de inflamación.

En el aire utilizado para la respiración en las inmersiones submarinas, se sustituye el nitrógeno por helio. A la alta presión submarina el nitrógeno es muy soluble en la sangre y produce la muerte por embolia gaseosa. Con el helio no existe este peligro, por ser casi insoluble en la sangre.

CAPITULO XVI

ESTUDIO DE ALGUNOS ELEMENTOS QUIMICOS (II)

Halógenos: variación de propiedades en el grupo.

Constituyen el grupo de elementos más electronegativos, propiedad que deben a su constitución electrónica externa s^2p^5, sólo les falta un electrón para adquirir la configuración electrónica de gas noble, y tienden fuertemente a su captura, por lo cual poseen gran afinidad electrónica y alto potencial de ionización, lo que los sitúa en los primeros lugares de la tabla de electronegatividades.

Una forma de adquirir el electrón que les falta es compartirlo, y así lo hacen al formar moléculas biatómicas unidas por un solo enlace covalente, ya que sólo tienen un electrón desapareado. Las fuerzas de unión intermolecular son de Van der Waals, débiles, y los puntos de ebullición y fusión resultan bajos (tabla 16-I). A pesar de que

TABLA 16-I

Características de los halógenos

Halógeno	Número atómico	P. F.	P. E.
Flúor	9	−233	−188
Cloro	17	−102	− 35
Bromo	35	− 7	59
Yodo	53	113	183

el bromo es líquido y el yodo sólido, es evidente que las fuerzas de unión intermoleculares son débiles, pues aquél es un líquido muy volátil y éste un sólido fácilmente sublimable.

Las fuerzas de Van der Waals que unen las moléculas de los halógenos son predominantemente de tipo dispersivo, pues las molécu-

las, como las de los gases nobles, son apolares. Estas fuerzas aumentan con el volumen atómico, y por ello los últimos elementos alcanzan los estados líquido y sólido.

Las moléculas están unidas débilmente, pero dentro de cada una la unión entre los dos átomos es fuerte, calores de disociación altos, por lo que las moléculas de halógenos están muy bien definidas. La energía de disociación disminuye con el peso atómico.

El astato también pertenece al grupo de los halógenos, pero ya no es un halógeno típico; tiene algunas propiedades metálicas, siendo el menos electronegativo en el grupo de los más electronegativos y el más metal de todos los no metales.

Color. Se va acentuando a medida que se desciende en el grupo. El flúor es amarillo muy débil, que se hace verdoso en el cloro; el bromo es rojo, violeta oscuro el yodo, y el astato presenta algo de brillo metálico. El color se debe a las radiaciones del espectro visible que el elemento pueda absorber para emitirlas después. La energía de la radiación luminosa causa una activación de los electrones, que pasan a niveles energéticos más altos, devolviendo la energía absorbida, en forma de radiación, al regresar a sus niveles primitivos. En el flúor, la envolvente electrónica está muy cerca del núcleo y muy ligada a él, los electrones apenas pueden absorber energía, pues están muy atraídos por la carga positiva; en consecuencia, el flúor tiene un color muy débil, es casi incoloro.

Al aumentar el peso atómico aumenta el volumen, los electrones externos se van alejando del núcleo y el color se va acentuando paulatinamente. El astato absorbe ya prácticamente todas las radiaciones, y, por tanto, las devuelve todas, presentando brillo metálico.

Solubilidad. Al estar los halógenos formados por moléculas apolares, el agua realmente no los disuelve. No hay disolución, pero los halógenos, y principalmente el flúor y el cloro, que son los más reactivos, reaccionan con el agua.

El flúor reacciona de una manera violenta:

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2FH + 1/2\, O_2$$

el equilibrio queda desplazado por completo hacia la derecha, es decir, la reacción es completa. El oxígeno atómico que se forma se desprende en forma de O_2 y O_3.

La reacción con el cloro es más lenta y mucho menos energética, hasta el punto de que el oxígeno no se forma en un principio, apa-

reciendo en el segundo de los pasos de que consta el proceso:

$$\begin{array}{r} Cl_2+H_2O \Longleftrightarrow ClOH+ClH \\ ClOH \Longleftrightarrow ClH+1/2\,O_2 \\ \hline Cl_2+H_2O \Longleftrightarrow 2ClH+1/2\,O_2 \end{array}$$

primero se forman los ácidos hipocloroso y clorhídrico, aquél se descompone después dando nuevas cantidades de clorhídrico y oxígeno. Estas reacciones, parciales y total, no son completas, se llega a un equilibrio en el que coexisten todas las sustancias que intervienen, y como entre éstas se encuentra el cloro molecular, puede hablarse de una cierta solubilidad del cloro en agua. A esta mezcla se la denomina *agua de cloro,* y para muchas aplicaciones es preferida al cloro puro.

Este mismo equilibrio se produce con el bromo y el yodo:

$$Br_2+H_2O \Longleftrightarrow BrOH+BrH$$
$$I_2+H_2O \Longleftrightarrow IOH+IH$$

en el primero, las proporciones de BrOH y BrH son muy pequeñas, y en el segundo el equilibrio está casi totalmente desplazado a la izquierda.

El yodo se disuelve en el agua en grandes cantidades, si previamente se ha disuelto en ella un yoduro, como, por ejemplo, el yoduro potásico. Un yoduro es un compuesto iónico, en el agua se disocia:

$$IK \Longleftrightarrow I^- + K^+$$

El ion yoduro adiciona una molécula de yodo:

$$I^- + I_2 \Longleftrightarrow I_3^-$$

y se obtiene el ion *poliyoduro.* Como el IK es muy soluble, pueden pasar al agua cantidades importantes de yodo molecular. El ion poliyoduro funciona en muchas reacciones como si fuera yodo, pues con mucha facilidad se vuelve a descomponer en I_2 e I^-.

Como los halógenos están formados por moléculas apolares, se disuelven con facilidad en los disolventes cuyas moléculas carezcan igualmente de momento dipolar.

El yodo se disuelve dando, según el disolvente, tonalidad violeta o parda, pero siempre distinta a la suya original. La tintura de yodo es una disolución en alcohol al 10 por 100.

Reactividad. La actividad química de los halógenos disminuye del F_2 al I_2. Ya se ha visto en el capítulo anterior cómo el flúor es el más reactivo de los elementos.

El cloro reacciona con todos los elementos exceptuando oxígeno, nitrógeno y carbono, a menos que se fuercen las condiciones (a la temperatura del arco eléctrico reacciona incluso con el carbono, dando Cl_4C).

Las reacciones del bromo son muy parecidas a las del cloro, pero más atenuadas.

El yodo es el menos activo, incluso su reacción con el hidrógeno hay que activarla mediante el empleo de catalizadores.

En general, los halógenos reaccionan fuertemente con el hidrógeno, con el cual forman hidruros volátiles. La afinidad por el hidrógeno no se limita al que se encuentra en estado elemental, sino que lo quitan a otros compuestos que lo contengan:

$$3Cl_2 + 2NH_3 \Longleftrightarrow 6ClH + N_2$$

La reacción entre el hidrógeno y el flúor tiene lugar con extremada violencia, aun en la oscuridad. El cloro reacciona con él en presencia de la luz y con menos violencia (Cap. X).

Los halógenos reaccionan con los metales tanto más violentamente cuanto menos electronegativos sean éstos: alcalinos o alcalinotérreos. Con los metales de transición reaccionan con menos rapidez. El cloro reacciona con el hierro, pero siempre que haya trazas de humedad, pues seco no reacciona, hasta el punto de que se le transporta en balas de este metal. La influencia de la humedad queda aclarada a la vista de las reacciones que tienen lugar en el proceso. En principio, el cloro reacciona con el agua:

$$Cl_2 + H_2O \Longleftrightarrow 2ClH + 1/2\, O_2$$

El oxígeno atómico formado ataca al hierro:

$$2Fe + 3/2\, O_2 \Longleftrightarrow Fe_2O_3$$

El óxido, con el ácido clorhídrico:

$$6ClH + Fe_2O_3 \Longleftrightarrow 2Cl_3Fe + 3H_2O$$

Bastan trazas de humedad para corroer todo el hierro, pues el agua se regenera y permanece a todo lo largo del proceso.

Propiedades óxido-reductoras. La afinidad electrónica es alta en todos ellos. La mayor es la del flúor por ser el de menor volumen, con lo que la capa electrónica externa se encuentra más cercana al núcleo. Esta apetencia de electrones los hace fuertemente oxidantes, tanto más cuanto menor sea el peso atómico.

El flúor es el más oxidante de todos los elementos (véase su situación en la serie de tensiones) y no hay ninguno que pueda oxidarlo. Para quitarle un electrón al F^- hay que recurrir al empleo de la cuba electrolítica, y además en condiciones muy especiales, ya que el F^- debe ser el único anión que se encuentre presente, pues si hubiera otro, cualquiera que fuere, éste sería el oxidado.

Los tres primeros halógenos oxidan a las sales ferrosas:

$$Fe^{++} \Longleftrightarrow Fe^{+++} + 1e$$

pues el potencial de este proceso, $E^0 = -0{,}77$, es superior al de cualquiera de los otros tres. En cambio, el I^- es oxidado por las sales férricas (véanse los potenciales correspondientes).

El I_2 es el menos oxidante de los halógenos, o bien el más reductor.

Los halógenos pueden también actuar como reductores, con un poder inverso al de oxidación, que se acrecienta en medio alcalino.

Polimorfismo del azufre.

La gran variedad de formas que puede presentar la molécula de azufre, y las condiciones en que se producen las transformaciones de unas en otras, hacen de éste uno de los casos más interesantes de alotropía.

A la temperatura ordinaria la molécula de azufre está formada por ocho átomos dispuestos en forma de anillo (Fig. 16-1). De los ocho átomos, cuatro están situados en un plano anterior y los otros cuatro en otro posterior y paralelo. Cada átomo en particular está unido a otros dos, formando un ángulo de 105 grados (Fig. 16-2), que es el que impone la disposición en dos planos del octógono.

Estas moléculas están unidas por fuerzas de Van der Waals, y como éstas son proporcionales al tamaño de átomos y moléculas, los puntos de fusión y ebullición del azufre, aun siendo bajos, son mucho mayores que el del oxígeno, elemento que encabeza el grupo.

Las moléculas se disponen en los nudos de una red cristalina y, según la forma en que se encuentren colocadas, se dan dos varie-

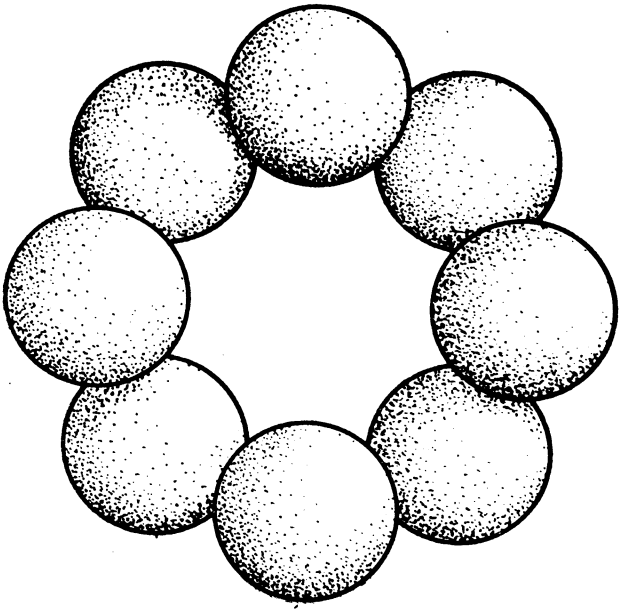


FIG. 16-1. Molécula de S_8.

dades: *azufre rómbico* y *azufre monoclínico*. La forma más estable a la temperatura ordinaria es la rómbica, y, para pasar a la monoclínica hay que suministrar energía:

$$S_r \Longleftrightarrow S_m - Q$$

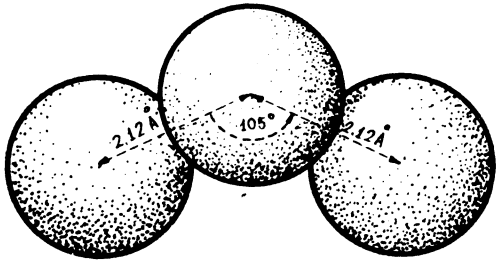


FIG. 16-2. Distancias y ángulos en la molécula de S_8.

Este cambio se produce, a presión normal, a la temperatura de 95,5 °C.

La forma monoclínica es la más reactiva, por ser la más rica en energía.

En el paso del rómbico al monoclínico, tiene una gran importancia la variación de la presión de vapor del azufre. Con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio se ha construido el *diagrama térmico* (Fig. 16-3), en el que se representan las curvas presión-temperatura, y cuya interpretación es la siguiente:

A la temperatura baja *(a)* el azufre es rómbico, y lo sigue siendo

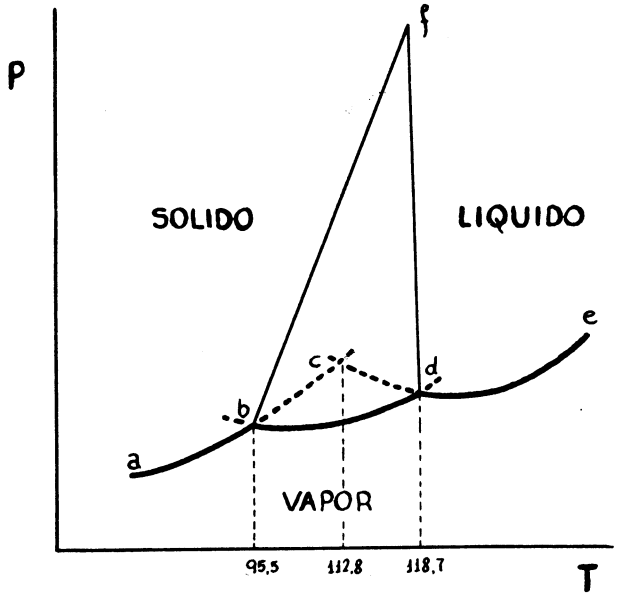


FIG. 16-3. Diagrama térmico del azufre.

al ir calentando lentamente a lo largo del tramo *a-b*. El punto *(b)* corresponde a 95,5 °C, *punto de transformación* de la forma rómbica en monoclínica. Mientras dura el cambio, la temperatura se mantiene constante, el calor se invierte en favorecer la transformación. En el punto *(b)* las dos formas coexisten en equilibrio. En *(b)* hay un punto de inflexión en la curva que representa la variación de la presión de vapor.

Desde *(b)* hasta *(d)* existe la forma monoclínica. En el punto *(d)* hay otra inflexión, causada por otro cambio: el azufre monoclínico pasa a líquido, lo cual sucede a la temperatura de 118,7 °C. En este punto existen en equilibrio las formas monoclínica y líquida. Cuando todo se ha hecho líquido, la curva inicia un nuevo tramo, *d-e,* que representa la variación de la presión de vapor del azufre líquido.

Para que la medida de estos puntos sea rigurosa, el aumento de la temperatura tiene que ser muy lento. Por ello, si en las cercanías de los 95,5 °C, el calentamiento se realiza a gran velocidad, puede sobrepasarse el punto de transformación sin que haya habido tiempo para verificarse el cambio de forma alotrópica, existiendo azufre rómbico por encima del punto de transformación (línea de puntos *b-c),* en estado metaestable, pues tiende a pasar a la forma monoclínica.

Por el otro extremo de la curva ocurre el mismo fenómeno: si el azufre líquido, próximo a la solidificación, se enfría rápidamente por debajo de 118,7 °C, el cambio líquido-monoclínico no tiene tiempo de realizarse, y se produce otro estado metaestable, de líquido subenfriado (línea de puntos *d-c).*

Las curvas de ambos estados metaestables se cortan en el punto *(c),* en el cual se verifica el paso de líquido a rómbico, sin pasar por el monoclínico, lo que tiene lugar a 112,8 °C, punto de fusión del azufre rómbico.

De la misma forma, calentando o enfriando rápidamente el azufre monoclínico, puede existir esta forma fuera de sus límites de estabilidad.

Hasta ahora, todas las experiencias se han realizado a presión constante. Las densidades de las dos formas del azufre son distintas: es más densa la forma rómbica. Cuando aumenta la presión es más estable la forma más densa, pues en ella las moléculas están más cercanas. Si en la zona de estabilidad del azufre monoclínico se aumenta la presión, pasa a rómbico, tramo *b-f.* Si se disminuye la presión por debajo del tramo *b-d,* se transforma en vapor:

	D
Rómbico...	2,06
Monoclínico	1,96

Azufre líquido. Al calentar el azufre por encima de su punto de fusión, se observan en el líquido fenómenos interesantes:

a) En principio, el líquido es muy fluido y tiene color amarillo eléctrico.

b) Al seguir calentando el color se hace pardo oscuro y la viscosidad aumenta.

c) La viscosidad llega a hacerse tan grande que el líquido ya no puede cambiar de forma, e incluso al volcar el recipiente no llega a moverse.

d) Finalmente, la viscosidad vuelve a disminuir, el líquido se hace más fluido, su color se aclara, hasta que se alcanza el punto de ebullición (444,6 °C).

La razón de todos estos cambios hay que buscarla en las variedades moleculares del azufre que tienen existencia en el estado líquido:

Moléculas S_n. Están formadas por un número indefinido de átomos ordenados en cadena zigzagueante, tanto más larga cuanto menor sea la temperatura (Fig. 16-4).

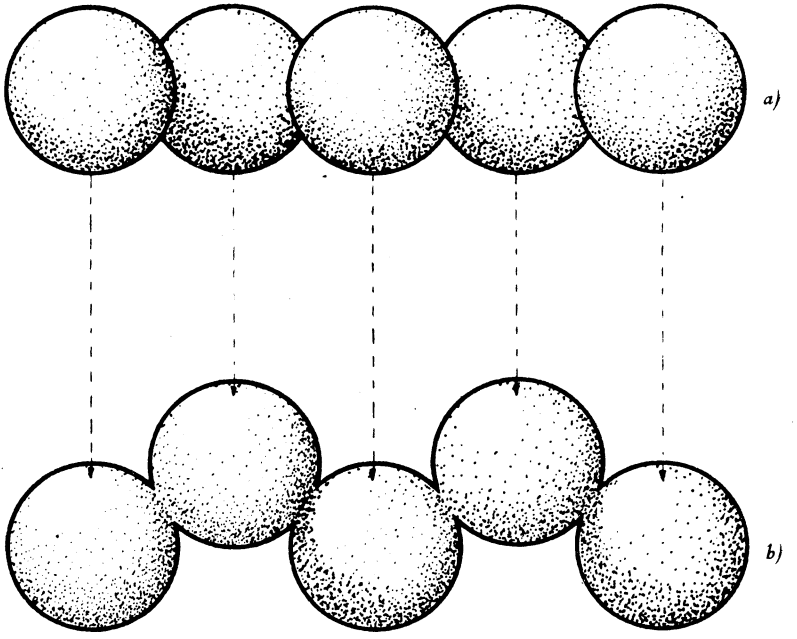


FIG. 16-4. Molécula de S_n. *a)* Vista de frente. *b)* Vista por encima.

Moléculas S_4. Son asociaciones de dos moléculas S_2, semejantes a las del oxozono.

También existen en el líquido las moléculas S_8. Así, pues, el azufre líquido es una mezcla de S_8, S_n y S_4. A medida que se calienta, la proporción relativa de unas y otras va cambiando, y este cambio es el que ha de explicar los fenómenos que se producen.

Al fundir el azufre, las moléculas S_8 del sólido se separan de la red cristalina, resbalan unas sobre otras y adquieren movilidad. Conforme aumenta la temperatura lo hace la vibración de los átomos dentro de las moléculas, algunas S_8 se rompen y estiran. Al producirse esta rotura, los átomos que quedan en los extremos de la cadena están sin saturar, y las moléculas se unen unas con otras formándose largas cadenas S_n, cuya longitud dificulta el movimiento de unas sobre otras al entrelazarse, causando un aumento de la viscosidad hasta un máximo que se produce sobre los 180 °C.

A partir de los 180 °C, la energía y vibración de los átomos es grande, por lo que las cadenas S_n se van rompiendo y acortando, y la viscosidad disminuye de una manera progresiva hasta la ebullición.

Al estado de vapor sólo pasan las moléculas definidas, S_8 y S_4; las S_n han de adoptar estas formas antes de abandonar el líquido. A medida que se aumenta la temperatura del vapor, las S_8 se van transformando en S_4 que, por último, pasan a S_2. A 900 °C, todo el vapor de azufre está constituido por moléculas S_2.

Un azufre cualquiera, que haya sido sometido a diversos tratamientos, presentará en su constitución "señales" de todos los cambios que ha sufrido, y sus propiedades diferirán ligeramente de las de otro que haya pasado por otros procesos diferentes. Por todo esto, las propiedades de un azufre dependen siempre de su "historia".

Polimorfismo del fósforo.

Es también interesante su alotropía. El fósforo tiene cinco electrones en su capa externa, teóricamente puede formar enlaces covalentes con valencias 1, 3 y 5 (Fig. 8-18), pero prácticamente la primera de ellas la utiliza en muy escasas ocasiones.

Tiene dos formas alotrópicas extremas y perfectamente definidas, *fósforo blanco* y *fósforo negro*, y varias formas intermedias, no muy

bien delimitadas ni conocidas, que propiamente no son estados alotrópicos, de entre las que destacan el *fósforo rojo* o *violeta.*

Fósforo blanco. Sus moléculas son tetraatómicas, P_4, que adoptan disposición tetraédrica, con las distancias y ángulos que se indican en la figura 16-5. Estas moléculas existen en los estados sólido y vapor.

Cada átomo se une a otros tres. El fósforo funciona con valencia

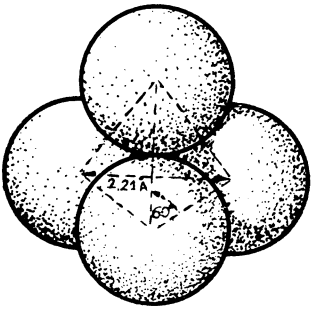


FIG. 16-5. Fósforo blanco. Molécula P_4.

tres, tres enlaces covalentes en los que utiliza tres de sus electrones externos, quedando otros dos apareados y sin compartir.

Las moléculas se unen por fuerza de Van der Waals, puntos de fusión y ebullición bajos, y el fósforo es un sólido sublimable, propiedad que se relaciona con la *fosforescencia.*

El fósforo blanco es la forma más rica en energía y, por tanto, la más reactiva. Se inflama espontáneamente en presencia del oxígeno del aire, inflamación que se favorece partiéndolo en trozos pequeños para aumentar la superficie de contacto. Por esta razón no puede mantenerse al aire y debe conservarse sumergida en agua, previamente hervida, para que no contenga oxígeno en disolución.

En la oscuridad desprende *luz fría* (fuegos fatuos). La reacción entre el fósforo y el oxígeno es exotérmica, pero la energía queda acumulada en la molécula del óxido de fósforo formado y, al chocar ésta con otra de P_4 o de O_2, se le transmite y la activa, favoreciendo el proceso de la fosforescencia.

Es blando y puede cortarse con facilidad, pero debe hacerse dentro del agua, pues fuera de ella el calor producido por el simple roce con la hoja cortante es suficiente para provocar la inflamación.

El fósforo blando funde a 44,1 °C, pero la fusión hay que hacerla fuera del contacto del aire, ya que en caso contrario se inflamaría violentamente.

Es tóxico, lo cual también está relacionado con su actividad, siendo la dosis mortal de 0,1 g.

Existen dos variedades de fósforo blanco, α y β, que se diferencian muy ligeramente.

Fósforo negro o metálico. Lo constituyen planos paralelos (figura 16-6), en los cuales las moléculas son tetraatómicas, cada átomo se une a otros tres. El enlace es covalente y triple, pero los dos

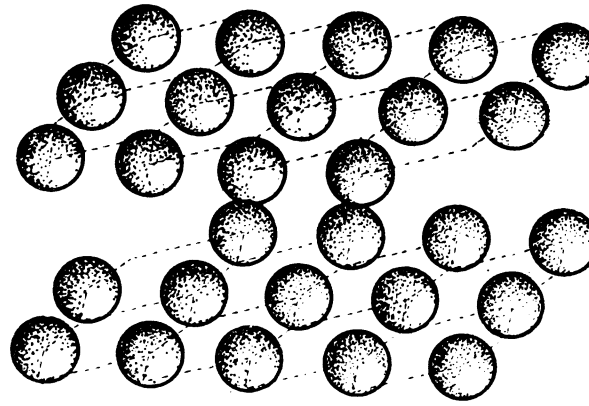


FIG. 16-6. Planos de fósforo negro.

electrones que en el fósforo blanco permanecen apareados, en el negro no están localizados en cada átomo, gozan de entera libertad dentro del conjunto, formando una especie de gas electrónico que recuerda al metálico, y explica los caracteres metálicos del fósforo negro, en especial su color y brillo metálico, debido a que la situación de dichos electrones les permite absorber todas las radiaciones del espectro visible.

Es mucho menos volátil que el blanco, puesto que las moléculas forman parte de los planos y están mucho menos definidas.

La reactividad es menor al ser una forma menos energética. No es tóxico ni produce el fenómeno de la fosforescencia.

La forma menos activa es siempre la menos densa (en la tabla 16-II se indican las densidades de las distintas formas del fósfo-

TABLA 16 - II

Densidad de las distintas formas del fósforo

ESTADO ALOTROPICO	Densidad
P blanco { *Pα*	1,83
P blanco { *Pβ*	1,88
P rojo o violeta	2,34
P negro	2,70

ro). Al ser menos denso el negro, puede obtenerse sometiendo al blanco a fuerte presión. El procedimiento utilizado es el siguiente: En un crisol (Fig. 16-7) se disuelve fósforo blanco en plomo fundido.

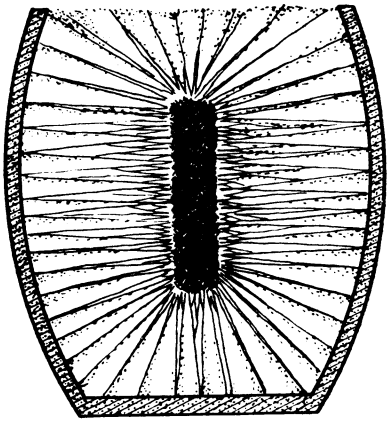


FIG. 16-7. Obtención de fósforo negro.

Al disminuir la temperatura lo hace lo solubilidad del fósforo en plomo, éste comienza a solidificar por la zona de contacto con el crisol, y el fósforo se va deslizando hacia las partes interiores donde es aún líquido. La solidificación del plomo va progresando hacia el interior, el fósforo sigue concentrándose hacia la zona central, y cuando todo el plomo se ha hecho sólido, en el centro del bloque, y a enorme presión, queda una masa de fósforo negro.

Fósforo rojo y violeta. Su estructura no es bien conocida. PAULING supone que está formada por cadenas de átomos, dispuestos como se indica en la figura 16-8.

Su estado es intermedio entre las dos formas extremas, por lo que la estructura y las propiedades, en especial reactividad, densi-

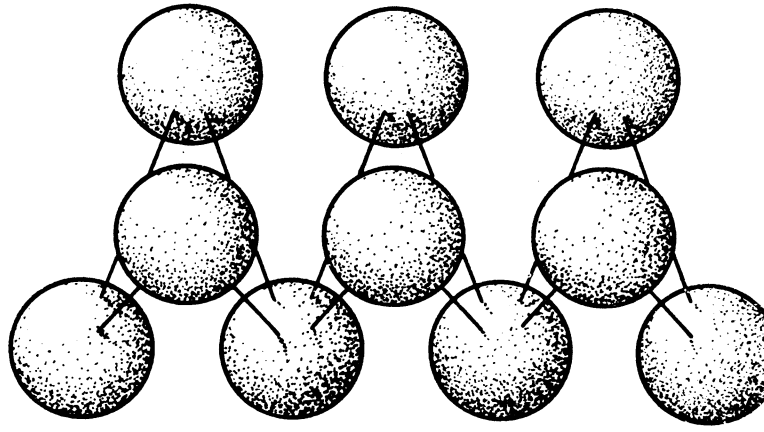


FIG. 16-8. Suposición de Pauling para la estructura del fósforo rojo o violeta.

dad y color, oscilan mucho según se acerque más o menos a una u otra forma.

Cuando el fósforo blanco evoluciona hacia una mayor estabilidad, nunca llega a alcanzar espontáneamente la forma negra, quedando en fósforo rojo, que es la forma más abundante en el comercio.

Carbono: características estructurales y propiedades del diamante y del grafito.

El carbono se presenta en dos formas alotrópicas, diamante y grafito, cuyas diferencias son estrictamente estructurales, pues la pureza y riqueza en carbono es la misma en ambos.

Diamante. Su estructura ha sido estudiada y perfectamente determinada mediante el empleo de los rayos X.

Cada átomo está unido a otros cuatro por enlace covalente, ya que el carbono tiene cuatro electrones desapareados (Fig. 8-17). Un

átomo se sitúa en el centro y los otros cuatro en los vértices de un tetraedro regular. La estructura tridimensional queda representada (Fig. 16-9) por un cubo cuyos vértices y centros de cara están ocupados por átomos de carbono. Dividiendo este cubo en otros ocho más pequeños, mediante tres planos perpendiculares, en cuatro de

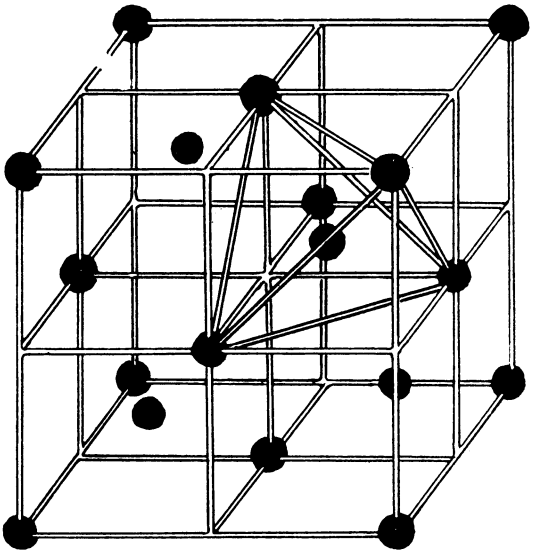


FIG. 16-9. Estructura del diamante.

estos pequeños cubos, escogidos alternativamente, se encuentran también átomos de carbono. En esta estructura se aprecia perfectamente la disposición tetraédrica del diamante.

Todos los enlaces son muy fuertes y equivalentes, por lo que las posiciones del carbono son, todas ellas, iguales energéticamente. Los cuatro electrones de cada C están empleados en los enlaces, perfectamente localizados, sin que pueda existir ningún electrón en libertad, por lo cual sus características son totalmente opuestas a las metálicas.

El diamante es *transparente e incoloro:* ningún electrón tiene libertad para abandonar su posición y pasar a un nivel energético superior y, en consecuencia, no se absorbe ninguna radiación luminosa

La fortaleza de los enlaces impide que el diamante sea rayado, su dureza es máxima, número 10 de la escala de Möhs.

Su número de coordinación es 4, relativamente bajo, por lo que la densidad es pequeña.

Es enormemente inerte, resistente a la acción química, inatacable por los ácidos y otras sustancias corrosivas. Sólo reacciona con el

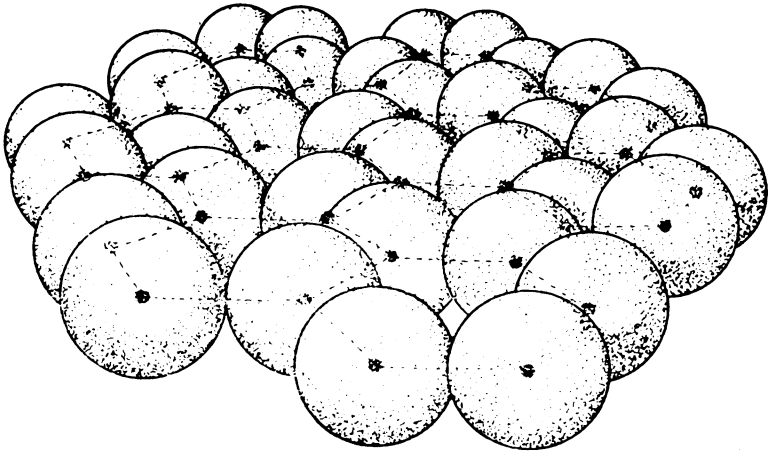


FIG. 16-10. Estructura del grafito. (Perspectiva de un plano.)

oxígeno a temperaturas muy altas, quemándose por completo y sin dejar cenizas.

El diamante sería indestructible a no ser porque en sus superficies externas, donde el cristal termina, hay átomos que no están completamente compensados al no estar rodeados por otros cuatro, siendo algo más vulnerables.

Grafito. Está constituido por planos paralelos (Fig. 16-10). Cada átomo está unido a otros tres, enlaces en los que emplea tres de sus electrones desapareados. El cuarto electrón queda deslocalizado, perteneciente al conjunto y en libertad dentro de él, en forma de gas electrónico.

Los planos están cargados positivamente, por la pérdida de un electrón que ha sufrido cada átomo, y se unen entre sí merced a la acción atractiva que ejerce el gas electrónico. Esta unión es débil, comparable a las fuerzas de Van der Waals. La unión entre los átomos de un plano es fuerte, y la unión entre planos, débil, por lo cual

los planos se pueden separar fácilmente, resbalan unos sobre otros y el grafito es untuoso al tacto, y se emplea como lubricante sólido.

La existencia de gas electrónico indica propiedades metálicas. El grafito es conductor, pero la conductividad se realiza solamente en direcciones paralelas a los planos, nunca en sentido transversal.

Es negro y con brillo metálico, pues los estados energéticos en el gas electrónico están muy próximos, pudiendo los electrones pasar de unos a otros con facilidad, al absorber la energía proporcionada por cualquiera de las radiaciones del espectro visible.

Los átomos de los planos están fuertemente unidos entre sí, por lo que los puntos de fusión y ebullición son altos. El grafito se emplea en la construcción de crisoles refractarios.

Tiene, al igual que el diamante, cierta afinidad por el oxígeno, quemándose a temperaturas altas.

El grafito se combina con algunos elementos, como el potasio, pero en la mayoría de las combinaciones conserva su estructura primitiva. El potasio penetra entre los planos y se sitúa en una posición intermedia. La única diferencia estructural del compuesto de potasio y grafito, con respecto a éste, es un aumento de la distancia entre los planos.

CAPITULO XVII

ESTUDIO DE ALGUNOS COMPUESTOS QUIMICOS

Oxidos metálicos. Caracteres estructurales y principales tipos representativos.

Desde antiguo se conoce como óxidos a las combinaciones binarias de metal y oxígeno. Hoy día, sin embargo, se tiende a extender la denominación de óxido a las combinaciones binarias oxigenadas de todos los elementos; así, compuestos normalmente denominados anhídridos, como el carbónico o el sulfúrico, reciben ahora los nombres de bióxido de carbono y trióxido de azufre, respectivamente.

Todos los elementos conocidos, con la única excepción de los gases nobles, poseen combinaciones con el oxígeno.

Los óxidos pueden ser ácidos, básicos y neutros, poseyendo muchos el carácter anfótero.

En este capítulo se realiza un somero estudio acerca de los principales tipos de óxidos, así como de sus estructuras y propiedades importantes.

Oxidos de los metales alcalinos.

Se conocen cuatro tipos distintos de óxidos de alcalinos. Estos tipos se hallan indicados en la tabla 17-I, donde *M* representa un metal alcalino; los símbolos colocados debajo de cada tipo son los de aquellos elementos capaces de dar el tipo de óxido referido. Los señalados con asterisco son los que dan el óxido por combustión directa con el oxígeno.

Tipo M_2O. Son los llamados óxidos normales, que responden a lo que cabía esperar de ellos *a priori,* teniendo en cuenta su valencia y las características del metal.

TABLA 17 - I

Tipos de óxidos de los metales alcalinos

M_2O	M_2O_2	M_2O_3	MO_2
Li*	Li	—	—
Na	Na*	Na	—
K	K	K	K*
Rb	Rb	Rb	Rb*
Cs	Cs	Cs	Cs*

Son de enlace iónico. Por sus estructuras y radios forman redes cristalinas del tipo de la fluorita (Fig. 8-7). Sin embargo, en estas sustancias sucede al revés que en la fluorita, pues hay dos cationes por cada anión, el oxígeno se rodea de ocho cationes, y el metal, de cuatro oxígenos. Por estas especiales características, la red recibe el nombre de *antifluorita.*

El Li_2O se obtiene por vía directa. El Na_2O, por combustión con escasez de aire, o tratando el Na_2O_2 con exceso de sodio. Los demás se obtienen por oxidación de disoluciones alcohólicas del metal correspondiente.

El Li_2O se obtiene también por descomposición térmica del carbonato.

Todos ellos son solubles en agua (el de litio con alguna dificultad), y al hacerlo dan lugar a disoluciones alcalinas. Los iones del agua son el H_3O^+ y el OH^-, y los del óxido, M^+ y $O^=$:

$$M^+ + OH^- \Longleftrightarrow MOH$$
$$O^= + H_3O^+ \Longleftrightarrow H_2O + OH^-$$

Tipo M_2O_2. Presentan aparentes anormalidades, ya que en ellos no se cumplen las reglas impuestas por la valencia.

Estudiada su estructura se ha visto que los dos oxígenos no son iones aislados, sino que se encuentran formando un ion especial:

$$\left[\cdot\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}} \times \overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}} \cdot \right]^=$$

que se llama *ion peroxídico* o *puente peroxídico* y da carácter a la importante serie de los *peróxidos.*

El compuesto que puede ser considerado como cabeza de este

grupo es el agua oxigenada o peróxido de hidrógeno, que tiene carácter covalente porque los protones penetran en las envolventes electrónicas de los oxígenos, pero si los protones se sustituyen por otros iones, el compuesto resultante es de carácter iónico.

La estructura es de antifluorita, pues hay dos cationes por anión. Sin embargo, aparece una diferencia, debido a que el $O_2^=$ tiene forma cilíndrica, en lugar de la forma esférica del $O^=$. En la ordenación cristalina, la mínima energía potencial se adquiere cuando los cilindros se colocan paralelamente, lo cual se traduce en un alargamiento de la red, que pasa de cúbica a *tetragonal.*

El peróxido de sodio se forma por combustión. Es un producto industrial que se llama oxilita.

Los peróxidos alcalinos son solubles en agua, y la disolución se traduce en una verdadera reacción. Con el peróxido de sodio:

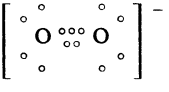
$$\begin{aligned} Na_2O_2 &\Longleftrightarrow 2Na^+ + O_2^= \\ O_2^= + 2H_3O^+ &\Longleftrightarrow H_2O_2 + 2H_2O \\ 2Na^+ + 2OH^- &\Longleftrightarrow 2NaOH \end{aligned}$$

A su vez, el agua oxigenada es inestable en medio alcalino y se descompone:

$$H_2O_2 \Longleftrightarrow H_2O + 1/2\, O_2$$

La oxilita ha sido muy utilizada para generar oxígeno en los submarinos, con la no despreciable ventaja complementaria de que las disoluciones alcalinas absorben el CO_2 de la atmósfera.

Tipo MO_2. El anión es monovalente O_2^-, se produce por la asociación de dos oxígenos que toman, entre los dos, un electrón:



En este anión aparece un nuevo tipo de enlace, llamado *enlace por tres electrones.*

Los compuestos que poseen este ion se llaman *subóxidos* o *subperóxidos.* Por ser un ion monovalente sólo requiere un catión alcalino para neutralizarse.

Por carga y tamaño les corresponde la estructura del cloruro sódico (Fig. 8-4), pero el anión es también cilíndrico y la red evoluciona a tetragonal.

Son los productos de la combustión directa de potasio, rubidio y cesio.

Igual que los tipos anteriores, son iónicos y solubles en agua:

$$O_2^- + H_3O^+ \Longleftrightarrow O_2H + H_2O$$

La molécula O_2H es totalmente inestable y se descompone:

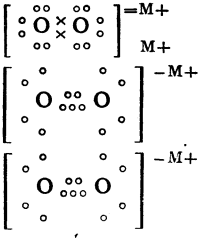
$$2O_2H \Longleftrightarrow H_2O_2 + O_2$$

y a continuación lo hace el agua oxigenada:

$$H_2O_2 \Longleftrightarrow H_2O + 1/2\, O_2$$

Como se ve, la cantidad de oxígeno que se obtiene es tres veces mayor a la producida por los peróxidos.

Tipo M_2O_3. Realmente su molécula es M_4O_6. Su estructura es complicada. Estos compuestos se llaman *peroxisubóxidos* y están formados por un ion peróxido y dos subperóxidos, neutralizados por cuatro iones monovalentes.



Esta complicada estructura ha podido ser conocida estudiando las propiedades magnéticas. Por otra parte, la cantidad de oxígeno que se desprende, al añadirle agua, es la calculada para el conjunto de los tres aniones.

Los tres se obtienen pasando corriente de oxígeno sobre disolución amoniacal del metal.

Oxidos de los metales alcalinotérreos.

Se conocen tres tipos distintos de óxidos (tabla 17-II).

Tipo MO. Son los óxidos normales, desde el punto de vista de la divalencia de los metales alcalinotérreos. Tienen red de cloruro sódico (Fig. 8-4). La estabilidad disminuye con el peso atómico.

TABLA 17 - II

Tipos de óxidos de los metales alcalinotérreos

MO	MO_2	MO_4
Be	—	—
Mg	—	—
Ca	Ca	Ca
Sr	Sr	Sr
Ba	Ba	Ba

El de berilo no reacciona con el agua. Con el de magnesio se produce una elevación superficial de la temperatura, debida a un principio de formación de $Mg(OH)_2$, pero la disolución se satura pronto y no prosigue el fenómeno. El CaO reacciona violentamente con el agua, y más aún los de estroncio y bario.

El óxido cálcico es un producto industrial, pero su fabricación no requiere ninguna técnica especial; se realiza por calefacción del carbonato cálcico en hornos de cal.

Tipo MO_2. El anión es el ion peroxídico, y cada uno se compensa con un catión.

La red sería de cloruro sódico, pero se deforma a tetragonal.

El más importante es el BaO_2, y de él se deriva un curioso método para extraer oxígeno de la atmósfera que, como puede comprenderse, no es de aplicación industrial, ni siquiera de laboratorio.

Al quemar bario a alta temperatura se forma el peróxido:

$$Ba + O_2 \Longleftrightarrow BaO_2$$

Al bajar la temperatura se produce el óxido normal y se desprende oxígeno:

$$BaO_2 \Longleftrightarrow BaO + 1/2\, O_2$$

Si se eleva nuevamente la temperaura se vuelve a producir el peróxido, y de esta forma, elevando y bajando la temperatura, se extrae el oxígeno del aire.

Tipo MO_4. Por cada catión existen dos aniones subperoxídicos. La red sería de fluorita, pero los aniones cilíndricos imponen su evolución a red tetragonal.

Otros óxidos.

Existen muchos más tipos de óxidos, cuya discusión sería en exceso complicada. En general, los óxidos de los elementos no mencionados hasta ahora pueden presentarse en las formas MO, M_2O_3, MO_2 y MO_3. Por su interés y sencillez, se procede a estudiar las características del tercero de los citados grupos.

Tipo MO_2. Dentro de este tipo pueden darse distintas clases de óxidos (tabla 17-III).

TABLA 17 - III

Tipos de óxidos de elementos tetravalentes

Red de fluorita	Red de rutilo	
CeO_2	TiO_2	RuO_2
ThO_2	VO_2	OsO_2
PrO_2	NbO_2	GeO_2
UO_2	MoO_2	SnO_2
ZrO_2	WO_2	PbO_2
	MnO_2	TeO_2

Red de sílice	Cadenas	Moléculas
SiO_2	SeO_2	SO_2
GeO_2		

Desde el punto de vista estructural, lo más notable que puede observarse a la vista de estas diferentes clases de óxidos de elementos tetravalentes, MO_2, es la gradual importancia que va adquiriendo la participación del enlace covalente, partiendo de estructuras típicamente iónicas (fluorita y rutilo) para alcanzar moléculas covalentes.

El incremento en la participación del enlace covalente puede observarse por la aparición paulatina de los siguientes fenómenos:

a) Coordinación menor a la correspondiente a los radios.
b) Desaparición de la red tridimensional.
c) Aparición de cadenas planas.
d) Aparición de moléculas típicamente covalentes.

Estructura de fluorita. Son compuestos iónicos típicos y su es-

tructura es la prevista. Existen pocos óxidos con esta estructura, porque se requieren para ella grandes radios iónicos.

Estructura de rutilo. La mayoría de los cationes tetravalentes tienen el tamaño adecuado para adoptar la estructura del rutilo (figura 8-8), lo cual explica la gran cantidad de óxidos que la presentan.

Estructura de β-cristobalita. La β-cristobalita es una forma de

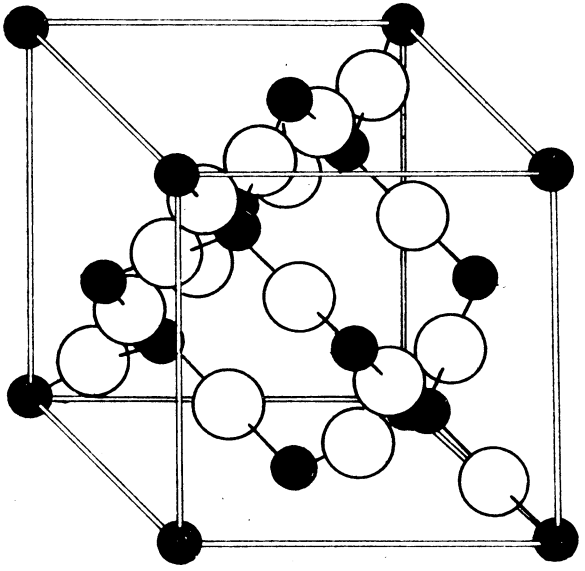


FIG. 17-1. Estructura de la β-cristobalita.

la sílice, cuya estructura puede verse en la figura 17-1. El número de óxidos que la adoptan es muy escaso.

Cadenas. El óxido típico es el bióxido de selenio. Esta estructura (Fig. 17-2) se aparta ya mucho del carácter iónico, las cadenas son planas y han desaparecido las redes tridimensionales.

Moléculas. En ellas han desaparecido por completo los criterios iónicos.

Oxidos mixtos.

Se finaliza este estudio con una breve mención de los óxidos mixtos, compuestos cuya importancia industrial ha aumentado enor-

memente en los últimos tiempos, en especial en el campo de los aparatos transmisores y receptores.

Oxidos mixtos son aquellos que están formados por más de un catión, siendo el caso más general el de los que contienen dos cationes.

Pueden darse dos casos. En el primero de ellos, uno de los cationes se encuentra en tan escasas proporciones que puede considerarse una impureza. Sin embargo, esta pequeña cantidad repercute apreciablemente en las propiedades. Como ejemplo puede decirse que algunos óxidos normales se tornan fluorescentes al adquirir unas cen-

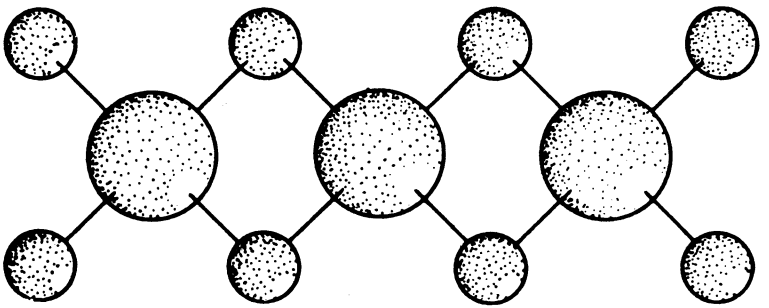


FIG. 17-2. Cadena de SeO_2.

tésimas por ciento de un catión distinto. Otras propiedades que varían enormemente son las de conductividad y magnetismo.

El otro grupo, más amplio, de óxidos mixtos es el formado por aquellos en cuya composición intervienen dos cationes, ambos en proporciones apreciables. De éstos se conocen tres tipos importantes:

Ilmenitas. Su fórmula general es $MM'O_3$, donde M es un catión divalente y M' otro tetravalente. Como ejemplo, $FeTiO_3$, óxido de hierro (II) y titano (IV).

Espinelas. De fórmula general MM'_2O_4, siendo M un catión divalente y M' trivalente. Las más importantes son las espinelas de aluminio, MAl_2O_4, en los que únicamente varía el catión divalente, que puede ser hierro, cobalto, níquel, manganeso, cinc o cadmio.

Perowskitas. Poseen un metal pesado trivalente y otro alcalino (monovalente) y su fórmula general es $MM'O_3$.

Química del silicio.

El silicio es el segundo elemento, después del oxígeno, más abundante en la Naturaleza. Su importancia en la Química inorgánica es semejante a la que reviste el carbono en la Química orgánica.

No existe libre, sino formando multitud de compuestos, de los cuales la mayoría son oxigenados y forman el inmenso grupo de los silicatos, cuyo estudio se realizará a continuación.

Puede adoptar los estados amorfo y cristalino.

Las aplicaciones del silicio son importantes, aleaciones, siliconas, etcétera, pero lo son mucho más las de sus compuestos, que se utilizan en la obtención de, entre otros muchos, vidrio y cemento, los cuales son objeto de estudio en el presente capítulo.

Silicatos.

Por su estructura y propiedades pueden ser considerados como óxidos, pero su gran abundancia, la variedad de sus formas y su importancia, obligan a realizar el estudio considerándolos como grupo aparte.

La diferencia de electronegatividad entre los cationes y aniones de los silicatos es grande, por lo que son compuestos iónicos. Es correcto, y útil en la práctica, considerar que, en los compuestos iónicos, el anión es más grande que el catión, excepto cuando intervienen metales alcalinos.

Los iones más frecuentes que intervienen en los silicatos, con indicación de sus radios, aparecen en la tabla 17-IV.

TABLA 17 - IV

Iones más frecuentes de los silicatos

Ion	Radio iónico (en Å)	Radio iónico (en Å)	Ion
Be^{++}	0,31	0,98	Na^{+}
Si^{4+}	0,43	0,99	Ca^{++}
Al^{3+}	0,50	1,33	K^{+}
Fe^{3+}	0,61	1,36	F^{-}
Mg^{++}	0,65	1,40	$O^{=}$
Fe^{++}	0,83	1,40	OH^{-}

El hecho de que los aniones sean más grandes que los cationes es causa de que haya contacto entre los aniones, que se colocan en aglomeración compacta (Cap. IX), situándose los cationes en los intersticios que quedan en la red.

Las dos estructuras principales que adoptan los iones en la aglomeración compacta son la cúbica centrada en las caras (Fig. 9-1) y la hexagonal compacta (Fig. 9-2). Estas son las más frecuentes que se encuentran en los silicatos.

En uno y otro tipo de estructura, los intersticios pueden ser de dos clases:

Intersticio tetraédrico, formado por tres esferas de un plano y otra del siguiente.

Intersticio octaédrico, formado por tres esferas de un plano y tres del siguiente.

Así, pues, los silicatos están formados por aglomeración compacta de aniones, con cationes en los intersticios, que pueden ser de número de coordinación 4 ó 6. Los radios de ambas clases de intersticios, cuando se trata de esferas de oxígeno, son:

Número de coordinación 6,	radio – 0,50
Número de coordinación 4,	radio = 0,78

Con estos datos, y a la vista de los radios de los cationes, se conoce dónde se sitúa cada catión. Naturalmente, en la realidad, las esferas no son totalmente rígidas, y estos números admiten una cierta tolerancia.

Los aniones entre sí tienen número de coordinación 12. Si el catión tiene radio parecido al de los aniones (caso de los halógenos) puede darse el caso de que sustituya a algunos de éstos.

El aluminio posee un radio que le sitúa en el límite entre ambas configuraciones, y es el causante, por esta razón, de la gran variedad de estructuras de los silicatos.

En los silicatos, como en cualquier otro compuesto químico, una vez tenido en cuenta el criterio geométrico, ha de cumplirse el criterio eléctrico, es decir, el cristal ha de ser un conjunto eléctricamente neutro.

Si se suponen colocados los aniones de un silicato y se van introduciendo cationes se observa que la neutralidad eléctrica se alcanza mucho antes que se acaben los intersticios, es decir, algunos de éstos quedan vacíos. Por esta causa, en los silicatos se producen *sus-*

tituciones isomórficas, sustitución de uno o varios cationes por otro u otros, de radio similar. Así, el Fe^{3+}, Al^{3+} y M^{2+} ocupan lugar de coordinación 6 y se pueden cambiar isomórficamente, lo mismo que el Al^{3+} y el Si^{4+} en lugares de coordinación 4.

Al producirse sustituciones isomórficas, el conjunto no varía geométricamente, pero se produce un profundo cambio de composición, la enorme cantidad de sustituciones isomórficas que se dan en los silicatos hace que la composición varíe mucho de unos a otros, existiendo una cantidad tan grande de variedades, que su clasificación resultaría incompleta y muy complicada. Por ello, los silicatos se clasifican atendiendo a su estructura geométrica.

Las razones expuestas hacen variar mucho el concepto clásico de especie química que aparece ahora en función de la estructura cristalina, pudiendo ser considerados dos silicatos de distinta composición, como pertenecientes a la misma especie química.

No sólo en los silicatos se producen sustituciones de este tipo: En el cloruro sódico, parte de los Na^+ han sido sustituidos por K^+ en la Naturaleza, y el ClNa nunca puede purificarse hasta el extremo de que no contenga nada de ClK.

Cuando en un silicato, las sustituciones isomórficas producen un desequilibrio de cargas:

$$Mg^{2+} \Longleftrightarrow Al^{3+}$$
$$Si^{4+} \Longleftrightarrow Al^{3+}$$

tiene que haber otro fenómeno que lo restablezca. Si aparece un defecto de cargas positivas, otros cationes entran en los intersticios. Puede compensarse con la entrada de protones, iones que ocupan un

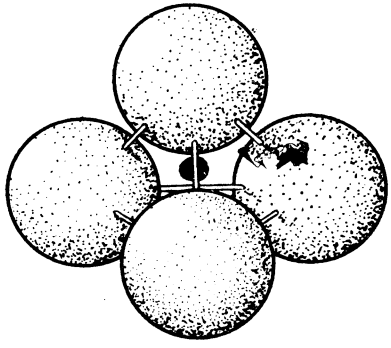


FIG. 17-3. Anión SiO_4^{4-}.

lugar de coordinación 2, entre dos oxígenos, formando un enlace por hidrógeno, o bien, el protón se agrega a un oxígeno haciendo aparecer iones OH^-.

Ortosilicatos. Están formados por aniones SiO_4^{4-} (Fig. 17-3) en los que los cuatro oxígenos se encuentran en los vértices de un tetraedro, cuyo centro ocupa el silicio. Este conjunto no es eléctricamente neutro, y sus cuatro cargas negativas se compensan con otros

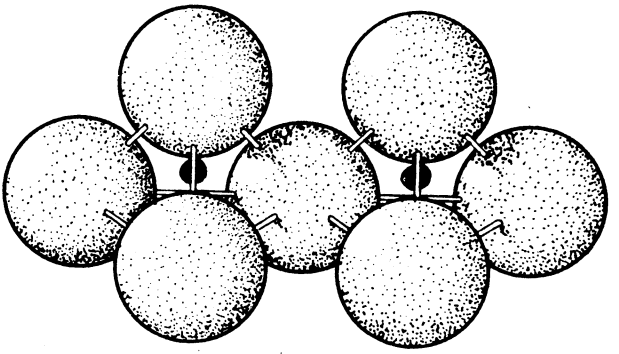


FIG. 17-4. Anión $Si_2O_7^{6-}$.

cationes, como sucede en el *olivino,* de fórmula SiO_4 $(Mg, Fe)_2$, o en la ferracita SiO_4Be_2.

El defecto de carga del SiO_4^{4-} puede compensarse en parte por unión de dos o más de ellos. Si se unen dos, se obtiene un anión $Si_2O_7^{6-}$ (Fig. 17-4), en el que un oxígeno comparte los dos tetraedros. Por unión de tetraedros se obtiene el *anillo de berilo* (Fig. 17-5).

Por tanto, los ortosilicatos pueden presentarse en diversas formas. Sin embargo, se caracterizan por el anión discreto SiO_4^{4-} porque, si se somete al ortosilicato a una acción energética, éste posee mayor energía en el enlace Si-O, y es el último en ser destruido.

Metasilicatos. Son silicatos formados por cadenas, que resultan de la unión de muchos tetraedros; la fórmula general es $(SiO_3^{=})n$, siendo n el número de silicios que componen la cadena. Cada oxígeno comparte dos tetraedros.

La principal familia de metasilicatos son los *anfiboles,* cuyo miembro más conocido es el amianto.

Las cadenas de amianto, o de cualquier otro metasilicato, tienen carga negativa, y entre unas y otras cadenas se colocan, como medio

de unión, iones positivos, como el Ca^{++} y Mg^{++}, pero esta unión es mucho menos fuerte que la de la cadena en sí, y por ello es fácil separarlas, propiedad que caracteriza su estructura.

Si una cadena se cierra sobre otra contigua, por medio de oxíge-

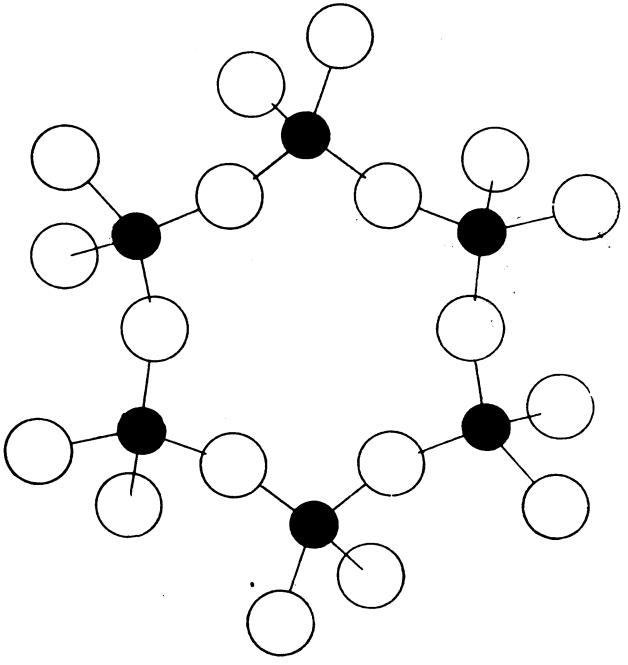


FIG. 17-5. Anillo de berilo.

nos, que pasan a pertenecer a tetraedros de ambas cadenas, se forma la familia de los *piroxenos,* que son anillos de berilo unidos entre sí (Fig. 17-6); éstos siguen teniendo estructura fibrosa, aunque más compacta que los anfiboles.

Silicatos laminares. Soldando un número indefinido de cadenas se obtienen láminas de extensión indefinida en superficie, que constituyen el grupo de los silicatos laminares, en los que cada oxígeno forma parte de tres tetraedros. Los oxígenos de un plano forman, con los del contiguo, intersticios tetra u octaédricos, en los que se alojan los cationes responsables de la unión entre los dos planos, siempre mucho más lábil que la de dentro de cada plano en particular.

Cada lámina (Fig. 17-7) formada por la asociación de dos planos es neutra eléctricamente, y la unión entre láminas se efectúa por fuerzas de Van der Waals.

Un ejemplo típico de silicato laminar es el *talco,* cuya fórmula es:

$$[Si_4][Mag_3]O_{10}(OH)_2$$

Esta es la forma clásica de escribir las fórmulas de los silicatos laminares. En el primer corchete se colocan los cationes que ocupan

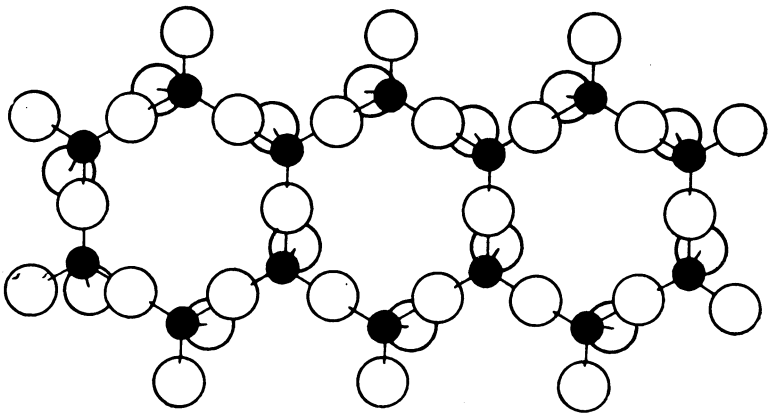


FIG. 17-6. Estructura de los piroxenos.

los lugares de coordinación 4, en el segundo los de coordinación 6, y fuera los distintos aniones.

Otros silicatos laminares de gran importancia son los que forman parte de las familias de *micas, ilitas* y *montmorilloides.*

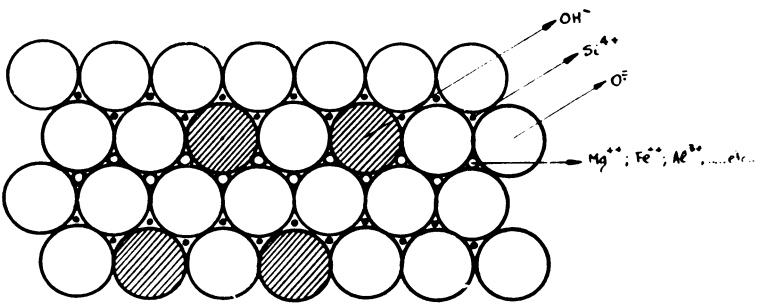


FIG. 17-7. Silicatos laminares. Corte de dos láminas.

Silicatos tridimensionales. Por último, cuando se sueldan láminas aparece una red tridimensional, en la que los oxígenos se comparten todos, y cada uno pertenece a cuatro tetraedros.

Los feldespatos y las zeolitas son los más importantes silicatos tridimensionales. En los huecos o túneles, formados por los anillos de berilo de una serie de láminas paralelas, caben cationes, que pueden ser fácilmente sustituidos. Por esta y otras razones, los silicatos tridimensionales tienen fuertes propiedades cambiadoras.

De todos los silicatos, los feldespatos son los más atacables. Los protones, que pueden penetrar por los mencionados túneles, atacan a la red y la destruyen, transformándola en otra. Este es el origen de la erosión, transformación de las rocas (silicatos tridimensionales) en suelos (otros silicatos).

Vidrio.

El estado *vítreo* se caracteriza por presentar en fase sólida la estructura amorfa, seudocristalina, de un compuesto fundido. Es un grave error técnico la vulgar denominación de "cristal" aplicada al vidrio. De una manera general puede decirse que el vidrio es un **sólido con la estructura de un líquido pastoso.**

La forma vítrea, amorfa, la presentan fundamentalmente las mezclas de ciertos óxidos metálicos.

El componente principal de un vidrio es la sílice, SiO_2. El primero y mejor de los vidrios es la sílice amorfa, que funde a 1 655° en un líquido muy viscoso, debido a la asociación de tetraedros de SiO_2, que dificulta enormemente el movimiento de unas moléculas o asociaciones atómicas sobre las otras.

El vidrio de sílice o cuarzo amorfo tiene propiedades que le hacen muy estimable, pero su fabricación presenta grandes inconvenientes. Tiene una gran resistencia a los agentes químicos, y resulta inatacable por los ácidos y materias corrosivas. No aprecia variaciones con los cambios bruscos de temperatura, y su coeficiente de dilatación es muy pequeño. Sin embargo, su alto punto de fusión y gran viscosidad impiden trabajarlo con facilidad; es muy difícil darle forma y, además, queda con gran cantidad de burbujas ocluidas. Para disminuir la viscosidad y poder moldear el vidrio de cuarzo se requieren 2 000 °C, temperatura a la cual se destruyen los materiales refractarios de los hornos.

Los vidrios sódicos, obtenidos a partir del SiO_2 y Na_2O, que dan silicato sódico, SiO_3Na_2, son muy fácilmente solubles, y presentan el inconveniente opuesto a los de SiO_2, ya que su gran solubilidad les priva de toda resistencia a los agentes físicos y químicos.

Para conferir resistencia a los vidrios sódicos se les añade cal. El vidrio normal es una mezcla ternaria de SiO_2, Na_2O y CaO, tiene un punto de fusión alrededor de los 750 °C y su viscosidad es pequeña, por lo que se le puede dar forma y eliminar la turbidez producida por las burbujas.

Un exceso de cal puede hacer perder la estructura vítrea, por cristalización de silicato cálcico, fenómeno conocido con el nombre de *desvitrificación.*

Los vidrios corrientes tienen una de las composiciones que pueden obtenerse del diagrama ternario SiO_2—CaO—Na_2O (Fig. 17-8).

Un diagrama ternario viene dado por un triángulo equilátero, en cada uno de cuyos lados figura la proporción de 0 a 100 por 100 de

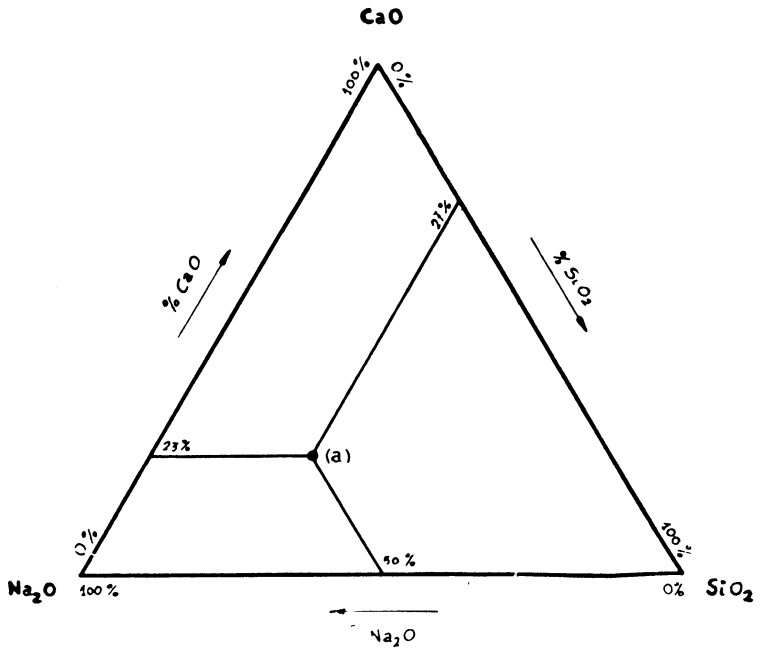


FIG. 17-8. Diagrama ternario del vidrio.

uno de los componentes. Para hallar la proporción de un punto interior del triángulo se trazan paralelas a los tres lados, y en cada punto de corte se lee la proporción de los componentes. El punto *a* de la figura 17-8 representa un vidrio cuya composición es: 27 por 100 de SiO_2, 50 por 100 de Na_2O y 23 por 100 de CaO.

Los vidrios más resistentes son los cercanos al vértice del SiO_2, pero son los más caros por razones ya expuestas. Al desplazarse hacia la izquierda, la viscosidad disminuye y aumenta la solubilidad. En las cercanías del vértice inferior se produce la desvitrificación.

Los vidrios más corrientemente empleados son los que corresponden a la zona central del diagrama ternario.

Agregando pequeñas proporciones de otros óxidos, o bien sustituyendo alguno de los típicos por otros distintos, se obtienen diferentes tipos de vidrios especiales, de los cuales se pueden citar, como más conocidos, los vidrios *Jena, Pyrex* y *Corning.*

El vidrio verde, utilizado en botellas y objetos de baja calidad debe su color a la presencia de óxido ferroso. Este color se corrige añadiendo Pb_3O_4 (conocido como jabón de vidrieros), cuyo efecto consiste en oxidar parte del Fe^{2+} a Fe^{3+}, cuyo color amarillo es complementario del verde, y ambos se eliminan.

La coloración de los vidrios puede obtenerse por adición de pequeñas cantidades de óxidos metálicos o de metales. Los óxidos de cobalto dan coloración azul, el azufre y carbón dan coloraciones desde el amarillo hasta el rojo oscuro.

Cemento.

Se llama *fraguado* al fenómeno por el cual los granos o cristales de una sustancia sólida se mezclan o unen íntimamente por la acción de otra sustancia o agente externo, formando un conjunto compacto y resistente.

Los cuerpos capaces de fraguar se llaman *morteros.* La cal es un mortero aéreo, es decir, fragua por acción del CO_2 de la atmósfera. El caolín fragua al ser sometido a alta temperatura.

El cemento es un mortero hidráulico, fragua por el efecto del agua, al mezclarse con ella, formando cristales microscópicos que se entrelazan y crecen en una gran extensión.

Las materias primas fundamentales para la obtención del cemen-

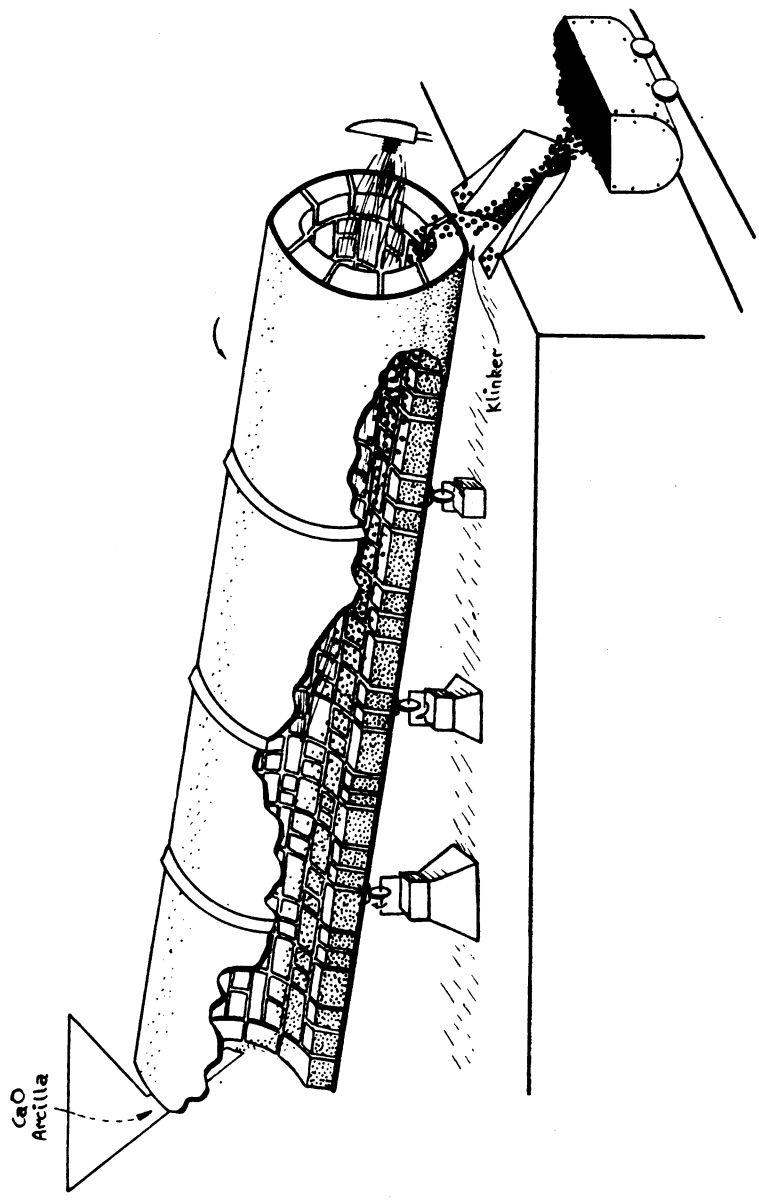


FIG. 17-9. Horno rotatorio en la fabricación del cemento.

to son: la cal, obtenida a partir del carbonato cálcico y la arcilla, cuya fórmula general es $Al_2O_3 \cdot n\ SiO_2 \cdot m\ H_2O$, donde n y m pueden adoptar diversos valores enteros.

La fabricación del cemento se verifica en hornos rotatorios (figura 17-9). Estos hornos son cilindros de grandes dimensiones (60-70 m de longitud) construidos de chapa de hierro y recubiertos interiormente de ladrillos refractarios; están inclinados para favorecer el movimiento de las materias primas, y giran lentamente mediante un sistema de ruedas, en las que están apoyados, siendo ésta la única sujeción, por lo que su uso es complicado y a veces peligroso, a pesar de lo cual apenas si han sido remplazados en muchas industrias, debido a su gran capacidad de trabajo. Se calientan exteriormente mediante grandes mecheros de fuel-oil situados en la parte inferior.

Las materias primas se introducen por la parte superior a través de una tolva y van resbalando hacia la parte inferior, sometidas a una temperatura creciente, conforme se van acercando a los mecheros. La máxima temperatura alcanzada, al llegar a la parte inferior, es del orden de 1 500-1 600 °C. El producto obtenido en el horno recibe el nombre de Klinker, y aparece en granos de 2-3 cm de diámetro. El Klinker muy finamente pulverizado constituye el cemento.

También se pueden utilizar hornos de cuba, pero su rendimiento y capacidad son menores.

La composición química del cemento no es bien conocida, aunque el fundamento lo constituye la combinación ternaria $OCa—SiO_2—Al_2O_3$.

Los cementos más conocidos son los Portland, llamados así porque el Klinker resultante tiene un color parecido al de las rocas de la ciudad inglesa de Portland.

Una mezcla de cemento, arena y cantos gruesos recibe el nombre de *hormigón*, y si esta mezcla va reforzada por barras de hierro, *hormigón armado.*

La única aplicación del cemento es la construcción, cuya importancia no precisa comentarios.

CAPITULO XVIII

ESTUDIO DE ALGUNAS REACCIONES DE INTERES TECNICO

Combustión del carbón: monóxido y bióxido de carbono.

El monóxido de carbono, CO, es un gas difícilmente licuable (tabla 18-I). Es tóxico, pues con la hemoglobina de la sangre forma *carboxihemoglobina,* producto venenoso. Es muy reductor, toma fácilmente el oxígeno del aire, o bien se lo quita a otros compuestos que lo posean.

TABLA 18 - I

Características de los óxidos del carbono

OXIDO	P. F. (°C)	P. E. (°C)	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)
CO	−204	−191,5	−139,5	35,5
CO_2	− 56	− 79	31,35	72,8

Forma compuestos de adición con el hidrógeno, reacción muy importante en la obtención sintética de hidrocarburos.

Otros compuestos importantes del monóxido de carbono, recientemente descubiertos y estudiados, son los carbonilos metálicos.

El bióxido de carbono es un gas fácilmente licuable. A temperatura ordinaria puede mantenerse en estado sólido, aun cuando es muy sublimable. Tiene un calor de vaporización muy alto y en esta propiedad se basa la obtención de la *nieve carbónica:* si se tiene CO_2 líquido y se le deja vaporizar, el calor de vaporización lo toma de sí mismo, con lo cual la masa líquida se enfría rápidamente y solidifica.

Es oxidante, pero sólo a temperaturas muy altas.

Obtención de CO y CO_2. Se realizan por combustión del carbón

en un horno de ladrillos refractarios (Fig. 18-1). El carbón se coloca en un emparrillado y se enciende por la parte inferior. Se insufla aire por una serie de toberas para facilitar la combustión.

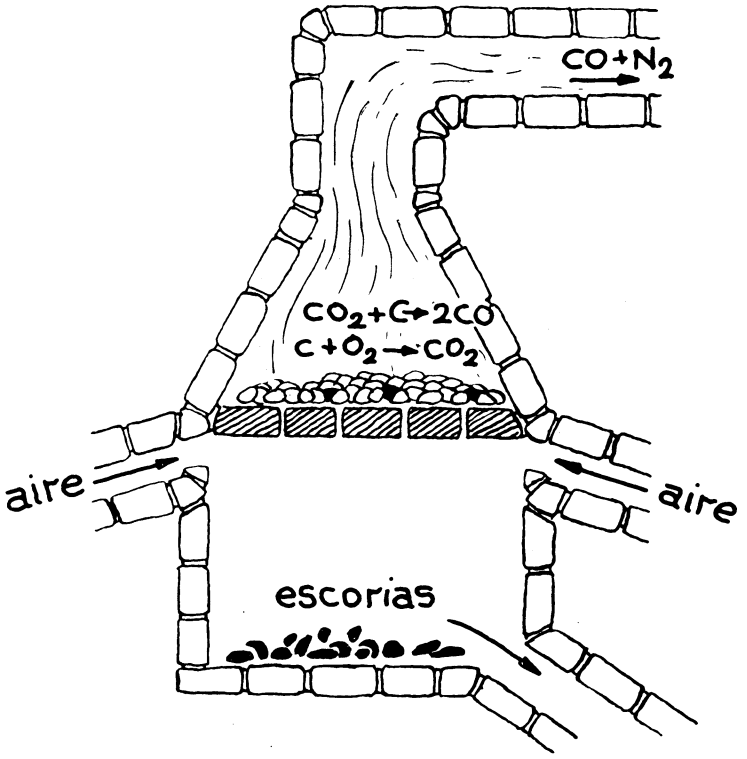


FIG. 18-1. Horno de combustión de carbón.

Al principio, cuando la temperatura es baja, se produce la reacción:

$$C + O_2 \Longleftrightarrow CO_2 + 94 \text{ kcal/mol}$$

que es exotérmica y contribuye a elevar la temperatura. Cuando el calor es suficiente, lo cual sucede en las capas más altas del carbón:

$$CO_2 + C \Longleftrightarrow 2CO - 41{,}2 \text{ kcal/mol}$$

esta reacción es endotérmica, se desplaza hacia la derecha al aumen-

tar la temperatura. Por encima de los 1 000 °C la reacción discurre hacia la total formación del monóxido de carbono (Fig. 18-2).

El conjunto resultante de estas dos reacciones es:

$$2C + O_2 \Longleftrightarrow 2CO + 52{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Por último, cuando el CO formado sale a la superficie, si se encuentra de nuevo en presencia del oxígeno del aire:

$$CO + 1/2\, O_2 \Longleftrightarrow CO_2 + 67{,}6 \text{ kcal/mol}$$

Esta reacción se efectúa sólo si existe aire en abundancia. Cuando se realiza la combustión del carbón con escasez de aire, se obtiene

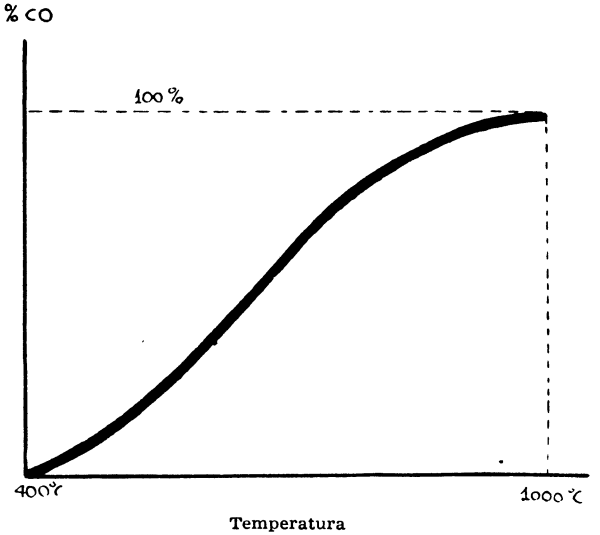


FIG. 18-2. Rendimiento de CO, en función de la temperatura.

una mezcla de CO y N_2 del aire, que se llama *gas pobre* o *gas de generador.*

Descomposición del agua por el carbón.

Un procedimiento industrial de obtener CO, pero sobre todo de obtener hidrógeno, procedimiento por el cual se obtiene más del 50 por 100 de este último gas, utilizado en la industria, es el siguiente:

En un horno de emparrillado se sitúa carbón y se le pone en incandescencia avivándolo con una corriente de oxígeno. Cuando todo él está incandescente y a temperatura adecuada, se corta la corriente de oxígeno y se hace pasar vapor de agua:

$$C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2-31 \text{ kcal/mol}$$

esta reacción es endotérmica, por lo cual el carbón del horno se va apagando paulatinamente. Cuando el horno está casi apagado se vuelve a pasar oxígeno para avivar el carbón y el proceso continúa. La mezcla de gases CO y H_2 se llama *gas de agua.* Esta mezcla arde con llama poco luminosa, pero ligeramente enriquecida con hidrocarburos se utiliza en el alumbrado.

Para separar el hidrógeno del monóxido de carbono se hace pasar la mezcla a través de agua:

$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$$

reacción catalizada por el óxido férrico, y en la que aumenta el rendimiento en H_2. Finalmente, la mezcla de CO_2 y H_2 se hace pasar, a presión, por agua que disuelve el CO_2, quedando libre el hidrógeno.

Síntesis de Fischer-Tropsch. La mezcla de CO y H_2, obtenida por la acción del agua sobre carbón incandescente, puede dar lugar a la obtención de hidrocarburos, según las dos siguientes reacciones, catalizadas, respectivamente, por el hierro y el cobalto:

$$CO+H_2 \rightarrow (CH_2)_n+H_2O$$
$$2CO+H_2 \rightarrow (CH_2)_n+CO_2$$

Ambas reacciones son fuertemente exotérmicas, aunque el calor desprendido sólo alcanza un valor del 20 por 100 sobre el que se podría obtener del gas.

Para el rendimiento adecuado de estas reacciones, el catalizador ha de dividirse muy finamente, y la temperatura no admite varianes superiores a los 10 °C.

Variando la presión y temperatura, puede obtenerse una gran cantidad de compuestos, principalmente parafinas, de las que el petróleo natural no aporta la cantidad suficiente para cubrir las exigencias de la industria mundial.

En las síntesis de Fischer-Tropsch puede realizarse a partir de

grafito o coque de baja calidad, o bien a expensas de los gases del petróleo natural.

Acido carbónico. Carbonatos. Carbonato y bicarbonato sódicos.

El anhídrido carbónico es un gas muy soluble en agua, propiedad de gran aplicación en la fabricación de bebidas. Sin embargo, esta disolución no es verdadera, pues va acompañada de una reacción, en la cual se produce el ácido carbónico:

$$CO_2 + H_2O \Longleftrightarrow CO_3H_2$$

La constante de equilibrio de esta reacción:

$$K = \frac{[CO_3H_2]}{[CO_2][H_2O]} \qquad [1]$$

es muy baja, lo cual quiere decir que el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda. En este equilibrio coexisten anhídrido y ácido carbónico, pero como aquél es gaseoso, se desprende en forma de burbujas. Al perderse cantidades de CO_2, la constante de [1] aumenta, al hacerse menor el denominador, y para restablecer el equilibrio, cantidades de CO_3H_2 se descomponen. El proceso se repite hasta la casi total desaparición del ácido carbónico.

El ácido carbónico se un ácido biprótido, pues posee dos hidrógenos, por lo que su disociación se verifica en dos pasos:

$$CO_3H_2 + H_2O \Longleftrightarrow CO_3H^- + H_3O^+$$
$$CO_3H^- + H_2O \Longleftrightarrow CO_3^= + H_3O^+$$

Aplicando la ley de acción de masas a estos equilibrios:

$$K_1 = \frac{[CO_3H^-][H_3O^+]}{[CO_3H_2]}$$
$$K_2 = \frac{[CO_3^=][H_3O^+]}{[CO_3H^-]}$$

Las dos constantes, en las cuales están incluidas las concentraciones del agua, son muy bajas.

La primera disociación es mucho más extensa que la segunda, a pesar de lo cual alcanza un valor muy pequeño:

$$K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$$
$$K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$$

El ácido carbónico es, pues, un ácido muy débil y es desplazado de sus sales por la mayoría de los ácidos inorgánicos y por algunos orgánicos.

Da dos tipos de carbonatos: Si los dos protones son sustituidos por un metal, se tienen los *carbonatos normales* o *neutros;* en cambio, si se sustituye solamente uno de los protones, se tienen los *bicarbonatos.*

Todos los bicarbonatos son solubles en agua, pero de los carbonatos sólo se disuelven los de metales alcalinos. Los bicarbonatos de metales cuyos carbonatos son insolubles son inestables en disolución acuosa, de la cual precipita el carbonato correspondiente. Así ocurre con la disolución de bicarbonato de bario que, en principio, se disocia según:

$$(CO_3H)_2Ba \Longleftrightarrow 2CO_3H^- + Ba^{++}$$

El ion bicarbonato, aunque en pequeña proporción, se disocia a su vez:

$$CO_3H^- + H_2O \qquad CO_3^= + H_3O^+$$

Precipitando entonces el carbonato, cuyo producto de solubilidad es pequeñísimo:

$$Ps = [CO_3^=][Ba^{++}] = 1{,}9 \cdot 10^{-8}$$

Estas reacciones se aceleran en medio alcalino, y se desplazan hacia la izquierda en medio ácido.

Los bicarbonatos se descomponen térmicamente, originando los carbonatos, con desprendimiento de anhídrido carbónico:

$$2CO_3HK \Longleftrightarrow CO_2 + H_2O + CO_3K_2$$
$$(CO_3H)_2Zn \Longleftrightarrow CO_2 + H_2O + CO_3Zn$$

Todos los carbonatos, exceptuando los de metales alcalinos, se descomponen en anhídrido carbónico y el óxido del metal:

$$CO_3Ba \Longleftrightarrow CO_2 + BaO$$
$$CO_3Fe \Longleftrightarrow CO_2 + FeO$$

Proceso Solvay. El carbonato sódico se conoce mundialmente como *sosa Solvay,* a causa de su procedimiento de obtención. Es un producto muy importante por la gran cantidad de aplicaciones a que se le destina, pero lo más interesante de él es, sin ninguna duda, el método de fabricación, modelo de industria, en sus aspectos técnico y económico, cuyos pasos principales se estudian a continuación.

Las materias primas CaO y ClNa son baratas por su gran abundancia en la Naturaleza. El amoniaco, que también interviene en la obtención, se recupera y sirve para continuar el proceso.

La cal se obtiene a partir de la piedra caliza, en sencillos hornos de cal (Fig. 18-3), donde se introduce la piedra acompañada de algo

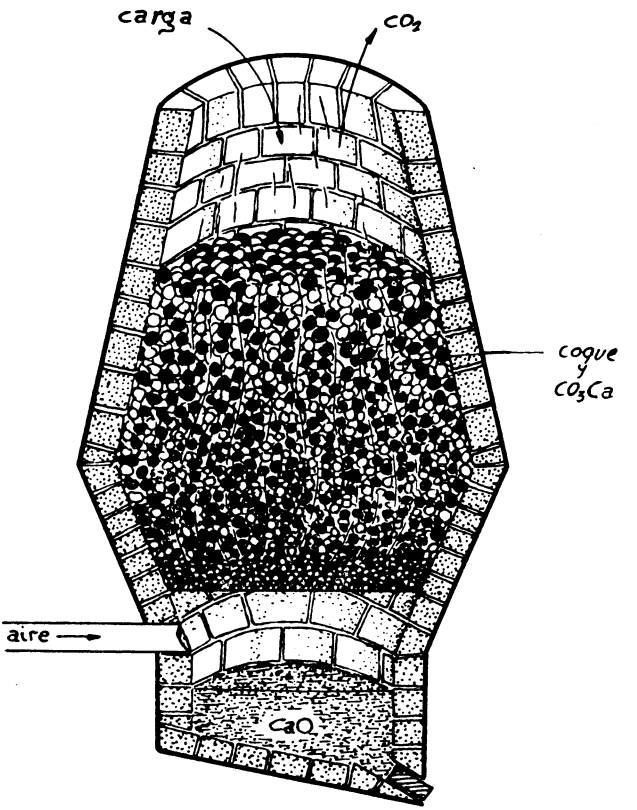


FIG. 18-3. Horno de cal.

de carbón de coque. La reacción que se verifica en el horno es:

$$CO_3Ca \Longleftrightarrow CO_2+CaO$$

El CO_2 obtenido se envía a través de recipientes lavadores que contienen agua. El anhídrido carbónico es soluble en agua, pero se acaba de ver cómo la cantidad disuelta es despreciable.

Las reacciones se producen en el aparato llamado torre de Van der Felt, en el cual se ha preparado salmuera, disolución saturada de cloruro sódico, en la que se ha disuelto además amoniaco. Los iones que se hallan presentes en la torre, antes de comenzar la reacción son: Cl^-, Na^+, NH_4^+ y OH^-.

El CO_2 lavado y purificado se hace llegar a la torre de Van der Felt, donde se origina el ion bicarbonato, que se incorpora a los ya presentes:

$$CO_2+H_2O \Longleftrightarrow CO_3H^-+H_3O^+$$

De todas las sales posibles, a partir de los iones de la disolución, precipita la más insoluble, que es el bicarbonato sódico.

Sometiendo a calcinación el bicarbonato sódico obtenido:

$$2CO_3HNa \Longleftrightarrow CO_2+H_2O+CO_3Na_2$$

se obtiene el carbonato sódico, agua y anhídrido carbónico, que se incorpora de nuevo a la reacción.

En la disolución han quedado los iones del cloruro amónico, y en el horno de cal, como residuo, el óxido cálcico. Este último, tratado con agua:

$$CaO+H_2O \Longleftrightarrow Ca(OH)_2$$

da hidróxido cálcico, el cual, con el cloruro amónico:

$$Ca(OH)_2+2ClNH_4 \Longleftrightarrow Cl_2Ca+2H_2O+2NH_3$$

regenera el amoniaco, materia prima cara, que se puede utilizar indefinidamente (aunque en la realidad siempre hay pérdidas).

El único subproducto residual de esta industria es el cloruro cálcico, que se utiliza como sustancia desecante, pero que no tiene ninguna aplicación importante.

El método Solvay es aplicable en escala de Laboratorio, con la única variante de que el CO_2 no se obtiene en hornos de cal, sino

que se le genera a partir de ácido clorhídrico y piedra caliza:

$$CO_3Ca + 2ClH \Longleftrightarrow CO_2 + H_2O + Cl_2Ca$$

en un aparato de Kipp (Fig. 18-4).

Todas las fábricas de carbonato sódico del mundo utilizan el método Solvay, que ha sufrido algunas reformas desde su descubrimien-

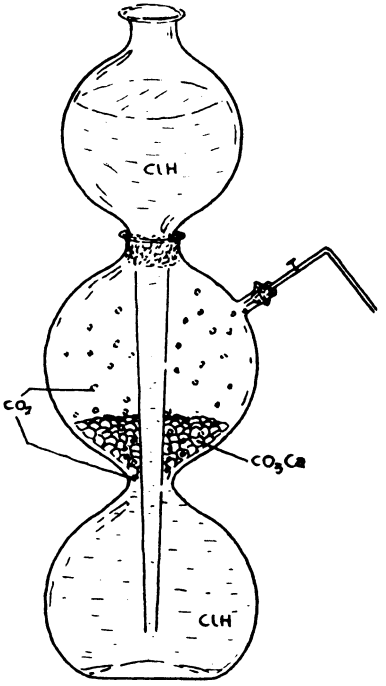


FIG. 18-4. Aparato de Kipp.

to por los hermanos Solvay, pero sin que ninguna de ellas afecte al procedimiento en sus detalles principales.

Acido sulfúrico: propiedades ácidas, deshidratantes y oxidantes.

El ácido sulfúrico es quizá el producto más utilizado en la industria mundial; su enorme campo de aplicaciones se extiende a todas

las grandes industrias, por lo que su ritmo de fabricación alcanza millones de toneladas al año.

Es una sustancia líquida a temperatura ordinaria, muy viscoso y denso, miscible con el agua en todas proporciones. Tiene la capacidad de formar hidratos, que son especies químicas definidas. El ácido sulfúrico se presenta anhidro, SO_4H_2, y en forma de monohidrato, dihidrato y tetrahidrato, $SO_4H_2 \cdot H_2O$, $SO_4H_2 \cdot 2H_2O$ y $SO_4H_2 \cdot 4H_2O$, respectivamente.

Propiedades ácidas. Es un ácido bibásico o biprótido, pues tiene capacidad para ceder dos protones, su disociación se produce en dos pasos, en el primero de los cuales se forma ion bisulfato:

$$SO_4H_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_4H^- + H_3O^+$$

y en el segundo, el ion bisulfato se disocia a su vez, dando ion sulfato:

$$SO_4H^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^= + H_3O$$

Es un ácido muy fuerte, en una disolución molar todo él está disociado en iones sulfato, con cesión de los dos protones.

El ácido sulfúrico diluido disuelve a los metales que se encuentran por encima del hidrógeno en la *serie de tensiones:*

$$SO_4H_2 + Zn \rightleftharpoons SO_4Zn + H_2$$

esta reacción solamente expresa el resultado final, pero no indica el mecanismo, que es el siguiente: El SO_4H_2, en presencia del agua, se encuentra disociado:

$$SO_4H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons SO_4^= + 2H_3O^+$$

al agregar Zn metálico, se encuentra con los iones hidroxonio, y como se halla por encima del hidrógeno en la serie de tensiones, le reduce, siendo oxidado por él:

$$\begin{array}{r} 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O + H_2 \\ Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e \\ \hline 2H_3O^+ + Zn \rightleftharpoons 2H_2O + H_2 + Zn^{++} \end{array}$$

Los iones hidroxonio desaparecen, el hidrógeno formado se desprende, y en la disolución quedan iones $SO_4^=$ y Zn^{++}, susceptibles de formar cristales de sulfato de cinc.

Esta reacción tiene lugar como consecuencia del poder ácido del

SO_4H_2. Los metales que se encuentran por debajo del hidrógeno en la serie de tensiones no son capaces de provocarla, pero esto no quiere decir que no puedan reaccionar con el ácido sulfúrico, como se verá más adelante.

El ácido sulfúrico reacciona con los hidróxidos, en reacción de neutralización, produciendo agua:

$$H_3O^+ + OH \rightleftharpoons 2H_2O$$

y la sal correspondiente.

Un ácido fuerte desplaza de sus sales a los ácidos más débiles, el sulfúrico es un ácido fuerte, y desplaza a la mayoría de los ácidos de sus sales:

$$SO_4H_2 + 2ClNa \rightleftharpoons SO_4Na_2 + 2ClH$$
$$SO_4H_2 + CO_3Ca \rightleftharpoons SO_4Ca + CO_3H_2$$
$$SO_4H_2 + SNa_2 \rightleftharpoons SO_4Na_2 + SH_2$$

en estas reacciones no hay proceso de oxidorreducción, simplemente se verifica un canje entre los protones y los iones metálicos.

Propiedades deshidratantes. El ácido sulfúrico posee gran afinidad por el agua. Esta afinidad se pone de manifiesto por la gran cantidad de calor que se desprende al poner en contacto ambas sustancias. El calor desprendido obedece a dos principales causas:

a) Formación de hidratos, especies químicas definidas y estables.

b) Disociación del ácido, proceso exotérmico.

En la tabla 18-II pueden apreciarse los valores crecientes del calor desprendido, cuando se adicionan al SO_4H_2 cantidades, igualmente crecientes, de H_2O.

TABLA 18 - II

Afinidad del ácido sulfúrico por el agua

moles H_2O / mol SO_4H_2	kcal
1	6,27
2	9,36
3	11,11
5	13,10
9	14,90
19	16,20

Cuando se adiciona agua sobre el ácido sulfúrico, el calor producido provoca agitación en la masa líquida, con proyecciones al exterior. Para evitar accidentes hay que tener siempre en cuenta la norma de **agregar el ácido sulfúrico sobre el agua, y nunca al contrario.**

Como consecuencia de la afinidad del sulfúrico por el agua, se le emplea para crear atmósferas secas, y en desecadores. En un desecador (Fig. 18-5) se introduce ácido sulfúrico (u otra sustancia desecante) y el producto que se desea secar. Si la tensión del vapor de agua es mayor en la sustancia a desecar que en el ambiente, el agua pasa a éste, y de él al sulfúrico. Para una mayor capacidad desecante se produce el vacío dentro del desecador.

Es tan fuerte la avidez del sulfúrico por el agua, que se apodera de ella, quitándosela a cualquier sustancia que la posea, e incluso es capaz de sintetizarla a partir del oxígeno e hidrógeno. Por esta última causa, descompone los hidratos de carbono, arrebatándoles el hidró-

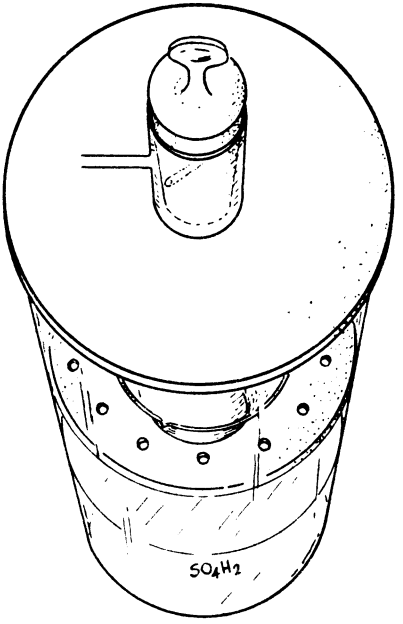


FIG. 18-5. Desecador con ácido sulfúrico.

geno y oxígeno, dejando carbón como residuo, ésta es la razón de las tremendas quemaduras que causa, pues deshidrata por completo los tejidos animales y vegetales. Si el ácido sulfúrico se mantiene un cierto lapso en contacto con la atmósfera, al poco tiempo se ha ennegrecido, pues capta las sustancias orgánicas contenidas en el polvo atmosférico, las deshidrata y queda, en el seno del ácido, el residuo carbonoso, que es causa del oscurecimiento del color.

Propiedades oxidantes. Es uno de los agentes oxidantes más potentes de la Química. Este poder oxidante puede explicarse de varias formas, pero la más generalmente aceptada es la tendencia del ácido sulfúrico a pasar a ácido sulfuroso, con desprendimiento de oxígeno atómico:

$$SO_4H_2 \Longleftrightarrow SO_3H_2 + 1/2\,O_2 \qquad [3]$$

El ácido sulfuroso es inestable, y se descompone en anhídrido y agua:

$$SO_3H_2 \Longleftrightarrow SO_2 + H_2O$$

En el ácido sulfúrico, el número de oxidación del S es $+6$, y el del O -2. En el equilibrio [3], el oxígeno que se desprende ha perdido dos electrones:

$$O^{=} \Longleftrightarrow O + 2e$$

que son los que gana el azufre, pasando de carga $+6$ a $+4$ (número de oxidación del S en el ácido sulfuroso):

$$S^{+6} + 2e \Longleftrightarrow S^{+4}$$

Los dos electrones que ha perdido el oxígeno vuelve a recuperarlos, tomándolos de la otra sustancia, que ha de encontrarse presente, por ejemplo, el cobre:

$$Cu^0 + O^0 \Longleftrightarrow Cu^{++} + O^{=}$$

En definitiva, ocurre como si los dos electrones que gana el azufre los cediera el cobre, ya que el oxígeno queda con la misma carga:

$$SO_4H_2 + Cu \Longleftrightarrow SO_2 + H_2O + CuO \qquad [4]$$

Esta reacción es un equilibrio, y, por tanto, coexisten el ácido sulfúrico y el óxido cúprico, que reaccionan entre sí:

$$SO_4H_2 + CuO \Longleftrightarrow SO_4Cu + H_2O \qquad [5]$$

La reacción total que se produce entre el ácido sulfúrico y el cobre se obtiene sumando los equilibrios [4] y [5]:

$$2SO_4H_2 + Cu \Longleftrightarrow SO_4Cu + SO_2 + 2H_2O$$

Para que se realice esta reacción, el ácido sulfúrico ha de estar concentrado y caliente.

Así, pues, los ácidos oxidantes pueden reaccionar con los metales que se encuentran por debajo del hidrógeno en la serie de tensiones, sin que éste intervenga en la reacción de forma directa, ya que su número de oxidación se mantiene.

El ácido sulfúrico, concentrado y caliente, oxida también a otros elementos no metálicos, como el azufre y el carbono:

$$2SO_4H_2 + S \Longleftrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$
$$2SO_4H_2 + C \Longleftrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

Conforme se va diluyendo el ácido, sus propiedades oxidantes disminuyen, pues éstas radican en la existencia del SO_4H_2, y con la dilución sobreviene la disociación en $SO_4^=$ y H_3O^+, y el $SO_4^=$ no es, prácticamente, oxidante. Obsérvese el antagonismo entre las propiedades ácidas y oxidantes, con la dilución aquéllas aumentan, al aparecer los iones H_3O^+, y éstas disminuyen, al desaparecer las moléculas SO_4H_2.

Acido sulfúrico: obtención por el método de contacto.

Los dos grandes procedimientos que abarcan la producción mundial de ácido sulfúrico son el de las *cámaras de plomo* y el *método de contacto.*

El primero, modernamente reformado en el sentido de sustituir las cámaras de plomo por torres de hierro, es el utilizado en mayor escala por su mayor capacidad de producción (una cámara o torre tiene un volumen de cuatro o cinco mil metros cúbicos) y la mayor economía del proceso. Sin embargo, el ácido obtenido es de baja concentración, 67-70 por 100, y su pureza, aunque suficiente para la mayoría de las aplicaciones, está lejos de ser del 100 por 100.

Cuando se quiere obtener ácido sulfúrico de gran pureza y alta concentración, se utiliza el método de contacto. Este método fabrica SO_4H_2 pasando por la obtención de SO_3 a expensas del SO_2 y el

oxígeno del aire, catalizando la reacción por medio de un catalizador de contacto.

El uso de un catalizador de superficie impone una gran pureza en las materias primas para eliminar la presencia de sustancias que pudieran envenenar los puntos activos del catalizador.

La obtención del SO_2 puede hacerse por tostación de piritas, pero entonces es necesario someter al gas a procesos que lo purifiquen y priven de toda sustancia nociva. A escala de laboratorio, la obtención puede realizarse por combustión de azufre muy puro, pudiendo entonces simplificarse el proceso de purificación.

Una vez obtenido el SO_2, se procede a su reacción con el oxígeno para obtener el SO_3. Esta es la reacción catalítica propiamente dicha; el catalizador adecuado es el platino, que se dispone en forma de esponja de platino o asbesto platinado. Los principales venenos de este catalizador son el arsénico y el óxido ferroso, cuya eliminación previa ha de realizarse cuidadosamente.

La reacción:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 22{,}6 \text{ kcal/mol} \qquad [6]$$

es exotérmica, por tanto, y según el principio de Le Chatelier, se favorece disminuyendo la temperatura. Pero, por otra parte, en una reacción catalítica, al determinar la temperatura adecuada, hay que considerar aquella a la cual el rendimiento del catalizador es máximo. En este caso la temperatura, a la cual se desarrolla el proceso, es la comprendida entre 400 y 500°. Si la temperatura es mayor, el equilibrio [6] se desplaza hacia la izquierda y el rendimiento es muy bajo. Ahora bien, si la temperatura es inferior, la velocidad de la reacción es muy pequeña, lo cual va en contra de los principios económicos de la Química industrial.

Modernamente se ha desarrollado, en la ciudad alemana de Manheim, un método de contacto en el cual se utiliza óxido férrico como catalizador. Este tiene la ventaja de que no es envenenado por el arsénico, pero tiene el inconveniente de que su mayor rendimiento se verifica a 700 °C de temperatura, a la cual el rendimiento de la reacción [6] es sólo del orden del 50-60 por 100.

Una vez obtenido el SO_3 se procede a la formación del ácido. No es conveniente su unión directa con el agua, pues esta unión es fuertemente exotérmica y provoca la evaporación del agua, con

el consiguiente perjuicio en la velocidad y rendimiento de la reacción. Por esta causa se pone en contacto el SO_3 con SO_4H_2 diluido; el SO_3 se une al agua que contiene aquel sulfúrico, aumentando su concentración. Cuando el sulfúrico ha alcanzado la concentración del 100 por 100, es capaz de absorber aún más cantidades de SO_3, obteniéndose ácido sulfúrico fumante (por emitir vapores de SO_3) u oleum, que se define como **ácido sulfúrico de concentración superior al 100 por 100.**

Síntesis del amoniaco. Método de Haber-Bosch.

La gran importancia del NH_3, bien en sus aplicaciones directas, bien como primera materia para obtener abonos, ácido nítrico, etcétera, hace que su obtención sintética sea de gran importancia industrial. La gran importancia de dicha síntesis no se limita a la obtención del amoniaco, ya de por sí esencial. En ella se cumplen y comprueban las leyes del equilibrio químico y de la catálisis. De su estudio teórico-práctico se obtuvieron enseñanzas que se han traducido en parte fundamental del gran avance industrial experimentado desde principios del siglo XX.

La reacción de síntesis del amoniaco es la siguiente:

$$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3+24 \text{ kcal} \qquad [7]$$

a primera vista se observa que es exotérmica y al propio tiempo de reducción de volumen. Aplicando la ley de acción de masas, si bien en este caso por tratarse de gases las concentraciones vendrían sustituidas por el valor de las presiones parciales, resultará:

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}=K$$

Primeramente, si el NH_3 que se vaya produciendo es eliminado, al disminuir el numerador obligará a que disminuya el denominador, es decir, a un mayor consumo de nitrógeno e hidrógeno, o lo que es lo mismo, a una mayor producción de amoniaco. Por otro lado, al ser exotérmica, cualquier disminución de temperatura favorecerá la reacción en sentido contrario. Al comprimir un sistema éste tiende a reaccionar en el sentido de dar los cuerpos que ocupen menor vo-

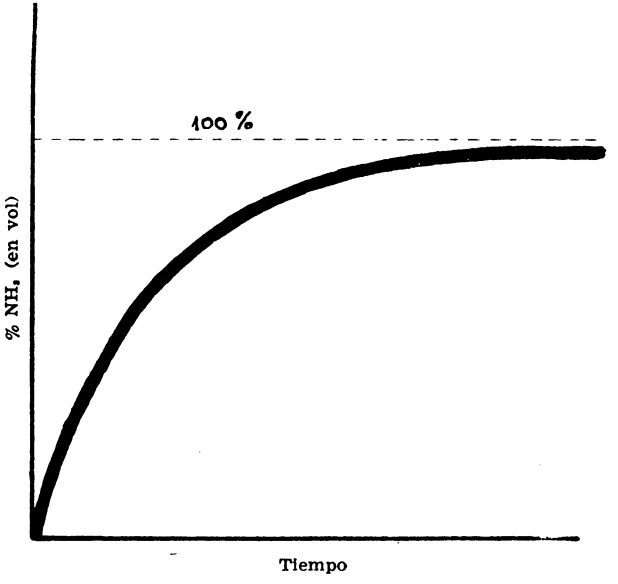


FIG. 18-6. Relación entre la velocidad de reacción y el tiempo.

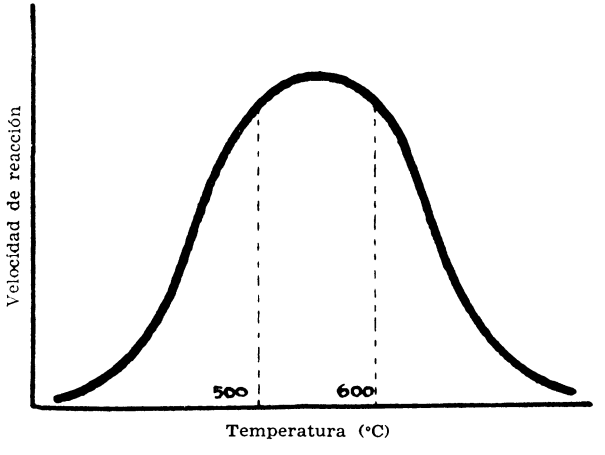


FIG. 18-7. Rendimiento del catalizador, en función de la temperatura.

lumen, y puesto que el volumen del segundo miembro es menor que el del primero, cualquier aumento de presión favorecerá la formación de amoniaco.

Dentro de estas normas existen límites como los que supone la resistencia de los materiales a la presión. La síntesis del amoniaco es exotérmica, por lo que se ve favorecida por un descenso de temperatura. Sin embargo, la baja temperatura lo que hace es aumentar el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, pero perjudica la velocidad de la reacción (Fig. 18-6). En la industria puede ser más rentable una velocidad grande aunque el rendimiento sea menor, por lo que hay que buscar un término medio. En las reacciones catalíticas se atiende a la temperatura de mayor aprovechamiento del catalizador, pues cada uno de ellos tiene su rendimiento óptimo en un intervalo determinado de temperaturas.

En el caso del amoniaco, los catalizadores adecuados (platino y hierro fundamentalmente) tienen como temperatura óptima la comprendida entre 500-600 °C (Fig. 18-7), y a ésta es a la que se trabaja.

La presión adecuada, teniendo en cuenta la temperatura y la resistencia de los materiales, es del orden de 200 atmósferas (Fig. 18-8).

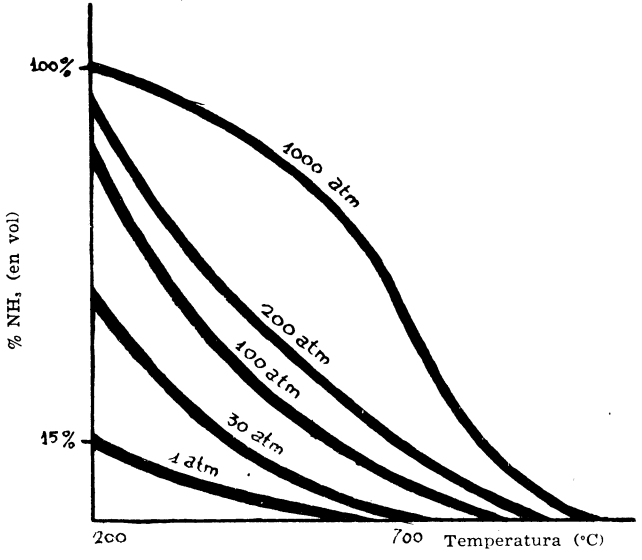


FIG. 18-8. Isobaras de la obtención de amoniaco.

El aparato (Fig. 18-9) consta de un cilindro de acero, de grandes dimensiones, habida cuenta de las grandes cantidades de gases que han de intervenir. La presión de 200 atmósferas es causa de que, en casi medio minuto, sea atravesado por la mezcla gaseosa. Ahora bien, a esa presión y temperatura el carbono del acero se combina con el hidrógeno, y al poco tiempo queda inutilizado el cilindro. Para evitar este inconveniente, CLAUDE encontró, como más resistente para el cilindro, un material metálico compuesto por Fe, Ni, Cr, W y pequeñas cantidades de carbono, que resiste bien las grandes presiones mencionadas.

Obtención del ácido nítrico.

El ácido nítrico es otro de los grandes productos industriales, ya que sus propiedades lo hacen útil para una enorme gama de aplicaciones, entre las que destacan su uso como abono y agente oxidante y nitrante.

Hasta bien entrado el siglo XX, el único procedimiento de obtención era el método de Meber y Valentiner, consistente en descomponer el nitrato de Chile bajo la acción del ácido sulfúrico:

$$NO_3Na + SO_4H_2 \Longleftrightarrow SO_4HNa + NO_3H$$

Se opera a 150 °C, obteniéndose un rendimiento del 95 por 100.

Posteriormente se desarrolló el método del arco voltaico en países ricos en energía eléctrica. Esta síntesis, hoy día en desuso a causa de su poco rendimiento económico, se basa en la reacción:

$$N_2 + O_2 \Longleftrightarrow 2NO - 43{,}2 \text{ kcal}$$

para la que se requiere una temperatura de 3 000 °C. El rendimiento de esta reacción es del orden del 2 por 100.

Modernamente se utiliza un procedimiento semejante al del arco, pero en el que la energía calorífica se obtiene por combustión de los gases residuales de la destilación del petróleo.

El método industrial más utilizado consiste en la oxidación catalítica del amoniaco por el oxígeno del aire. Este método se debe fundamentalmente a los estudios de Ostwald, y su reacción principal es la siguiente:

$$4NH_3 + 5O_2 \Longleftrightarrow 4NO + 6H_2O + 215.600 \text{ cal}$$

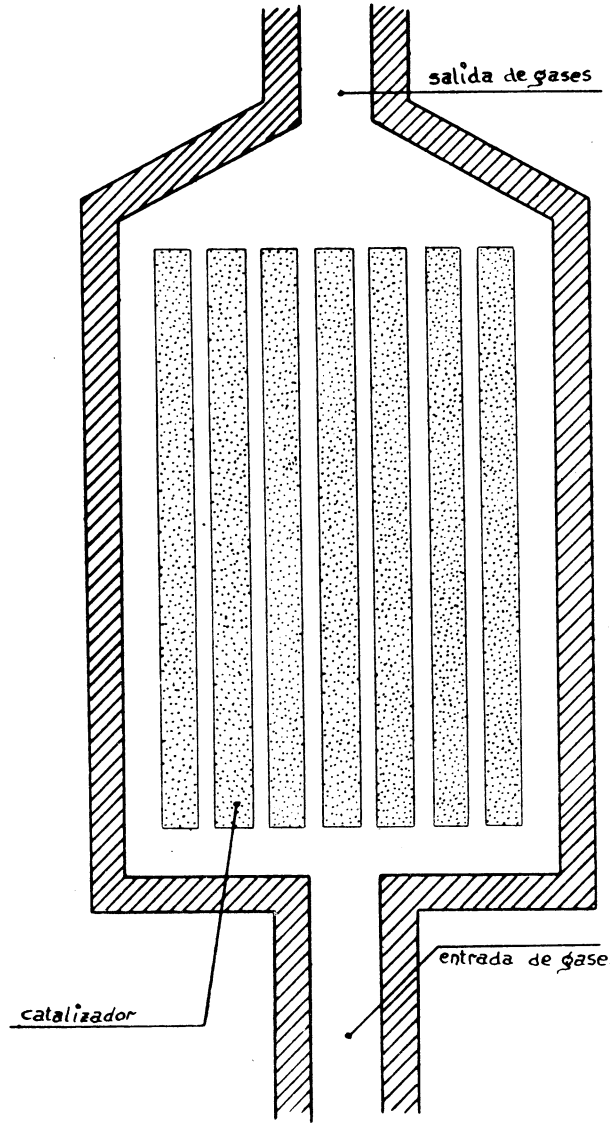


FIG. 18-9. Aparato de Claude para la síntesis del NH_3.

De la ecuación se deduce la complejidad de la reacción, al requerir para su desarrollo el choque simultáneo de 9 moléculas, por lo que es necesaria la catálisis, utilizándose como catalizador el platino en forma de mallas muy finas (Fig. 18-10).

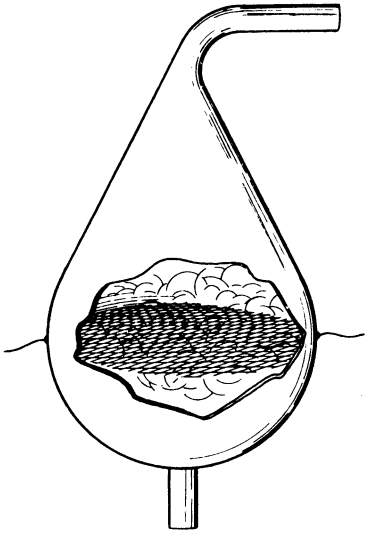


FIG. 18-10. Reactor de ácido nítrico.

El NO formado se oxida a NO_2:

$$NO + 1/2\ O_2 \Longleftrightarrow NO_2 + 17.000\ \text{cal}$$

reacción que se favorece con un aumento de presión.

El NO_2 reacciona con el agua:

$$2NO_2 + H_2O \Longleftrightarrow NO_3H + NO_2H$$

Por último, el NO_2H es inestable y se descompone:

$$3NO_2H \longrightarrow NO_3H + 2NO + H_2O$$

aumentando la proporción de nítrico y produciendo NO, que vuelve a iniciar el proceso.

Propiedades oxidantes del ácido nítrico.

El ácido nítrico es un agente fuertemente oxidante. El poder oxidante radica en el ion nitrato, que puede ceder átomos de oxígeno. El oxígeno tiene carga -2, y para pasar a átomo cede dos electrones al nitrógeno, el cual se reduce. El oxígeno atómico formado recupera los dos electrones que ha perdido, captándolos de la sustancia que se halla presente, en un procedimiento en todo similar al que se produce con el ácido sulfúrico.

La intensidad del poder oxidante del ácido nítrico depende de la concentración. Si está concentrado:

$$2NO_3H \Longleftrightarrow 2NO_2 + H_2O + 1/2\ O_2$$

Y, diluido

$$2NO_3H \Longleftrightarrow 2NO + H_2O + 3/2\ O_2$$

El ácido nítrico oxida a todos los metales, excepto a los de carácter más noble, como el oro y el platino. Algunos, como el cromo y el hierro, se pasivan bajo su acción, es decir, se recubren de una primera capa de óxido que protege al resto del metal.

En ciertas condiciones, la reducción del nitrógeno del ácido nítrico es más profunda que la que conduce a la formación de NO o NO_2, dando N_2O o incluso amoniaco.

$$10NO_3H + 4Zn \Longleftrightarrow 4(NO_3)_2Zn + 5H_2O + N_2O$$
$$9NO_3H + 4Zn \Longleftrightarrow 4(NO_3)_2Zn + 3H_2O + NH_3$$

El ácido nítrico oxida al azufre y al fósforo, dando ácido sulfúrico y fosfórico, respectivamente:

$$2NO_3H + S \Longleftrightarrow SO_4H_2 + 2NO$$
$$5NO_3H + 3P + 2H_2O \Longleftrightarrow 3PO_4H_3 + 5NO$$

En medio ácido oxida a las sales ferrosas:

$$6SO_4Fe + 2NO_3H + 3SO_4H_2 \Longleftrightarrow 3(SO_4)_3Fe_2 + 2NO + 4H_2O$$

Mezclado con el ácido clorhídrico en proporción de uno a tres, da la mezcla llamada *agua regia,* capaz de oxidar al oro y al platino:

$$3ClH + NO_3H \Longleftrightarrow Cl_2 + ClNO + 2H_2O$$

Procesos metalúrgicos.

Son muy escasos los metales que se encuentran libres en la Naturaleza, solamente se hallan en este estado los metales nobles: oro, plata, platino e iridio, dada su poca capacidad de reacción.

Por lo general, los metales se encuentran formando compuestos minerales. Aquellos cuya extracción ofrece mayor interés técnico abundan en forma de óxidos y sulfuros y, en menor proporción, de hidróxidos y carbonatos.

En todo mineral se distinguen dos partes: la *mena,* o mineral técnicamente aprovechable, y la *ganga,* compuestos sin interés, que impurifican la mena y deben ser separados, en la mayor proporción posible, antes de tratar aquélla para beneficiar el metal que contiene.

La metalurgia se divide en dos partes principales: *metalurgia física,* que estudia las propiedades y características de los metales, y *metalurgia extractiva,* que comprende las operaciones y procesos a que hay que someter un mineral para obtener de él metal libre.

Los tres principales grupos de procesos metalúrgicos son:

Concentración del mineral.
Tostación o calcinación.
Reducción.

Los procesos de *concentración* o *enriquecimiento* suelen realizarse en la misma boca de la mina, lo cual tiene una justificación económica, ya que si se realizaran en las fábricas habría que añadir a los costes totales un gasto inútil: el transporte de la ganga. Para concentrar minerales se usa una gran diversidad de procedimientos, de entre los que destacan los tres siguientes:

Levigación. Cuando la mena es densa y la ganga ligera, o viceversa, la mezcla se somete a una corriente de agua, que arrastra las partes ligeras mientras que las más densas se concentran en el fondo (Fig. 18-11).

Separación magnética. Las menas metálicas suelen tener magnetismo, mientras que la ganga que las acompaña no posee esta propiedad. Aprovechando esta circunstancia, se hace pasar la mezcla por

una cinta sin fin (Fig. 18-12), que tiene en el interior del rodillo un electroimán. La ganga cae por el acción de la gravedad y la mena permanece adherida a la cinta hasta que la fuerza de la gravedad es mayor que la atracción magnética, cayendo entonces en un compartimiento distinto.

FIG. 18-11. Levigación.

Flotación. Algunas menas tienen la propiedad de *no ser mojadas* por el agua, pero sí por el aceite. Si se somete a estos minera-

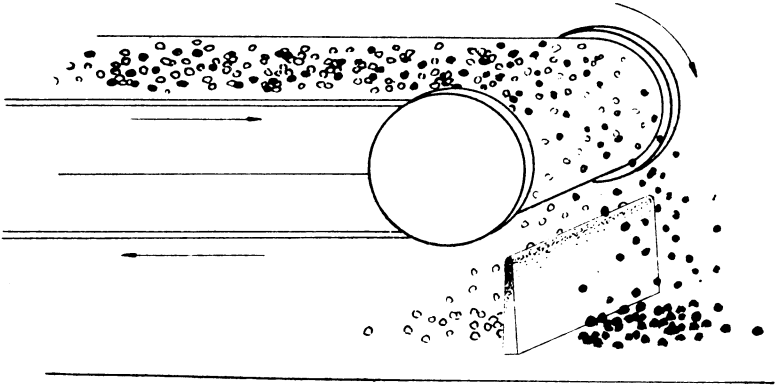


FIG. 18-12. Separación magnética.

les a la acción de una corriente de agua que contiene una pequeña cantidad de aceite, la ganga queda en el fondo y la mena pasa a la superficie arrastrada por el aceite, lo cual se favorece formando espuma (a la que se adhieren mejor las partículas) mediante la adición de un agente espumante y la inyección de aire.

Este método exige una trituración previa, para evitar que trozos grandes de ganga arrastren parte de la mena al fondo. En general, la trituración es conveniente en todos los métodos de concentración de minerales.

Tostación y calcinación. Si la mena es un óxido, una vez concentrada se encuentra en disposición de pasar directamente al proceso de reducción. En ocasiones, lo mismo puede decirse de los sulfuros, pero, por lo general, éstos necesitan ser sometidos previamente a la *tostación,* que los transforma en óxidos.

La tostación se realiza en hornos de varios tipos. Durante muchos años se ha utilizado el horno de brazos rotatorios (Fig. 18-13): el mineral se descarga por la parte superior; la calefacción se efectúa lateralmente; merced al movimiento de los brazos, el mineral va cayendo de unos pisos a otros cada vez más pobre en sulfuro y más rico en óxido. El eje central es hueco y por él puede hacerse pasar una corriente de aire, frío o caliente, para regular la temperatura interior del horno.

Técnicamente la tostación puede ser *tostación a muerte,* en la que todos los sulfuros pasan a óxidos, y *tostación sulfatante,* en la que algunos metales, como cobre y cinc, quedan en estado de sulfatos.

Modernamente se usan otros tipos de hornos de tostación, entre los que destacan el *horno flash,* utilizado cuando se trata de piritas separadas por flotación, y el *horno de fluidización* (Fig. 18-14), muy útil porque su capacidad de producción es cerca de veinte veces mayor que la de los hornos de pisos.

La *calcinación* se utiliza para reducir a óxidos menas formadas por carbonatos o hidróxidos. Los hornos utilizados son parecidos a los hornos de cal, y las reacciones que en ellos se producen son del tipo de las siguientes:

$$CO_3Zn \Longleftrightarrow CO_2 + ZnO$$
$$2Fe(OH)_3 \Longleftrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Cuando el mineral está preparado en forma de óxido (o en ocasiones de sulfuro) se procede a su reducción para pasarlo a metal libre. La reducción se realiza generalmente en hornos de cuba, por medio de carbón de coque. Como el mineral nunca habrá podido ser completamente purificado, para que la ganga no estorbe el proceso, se añade un cuerpo llamado *fundente,* cuyo objeto es formar con la ganga una

escoria fusible y fluida, que gaste la menor cantidad posible de energía y que sea fácilmente separable. La reducción puede hacerse también por métodos electrolíticos.

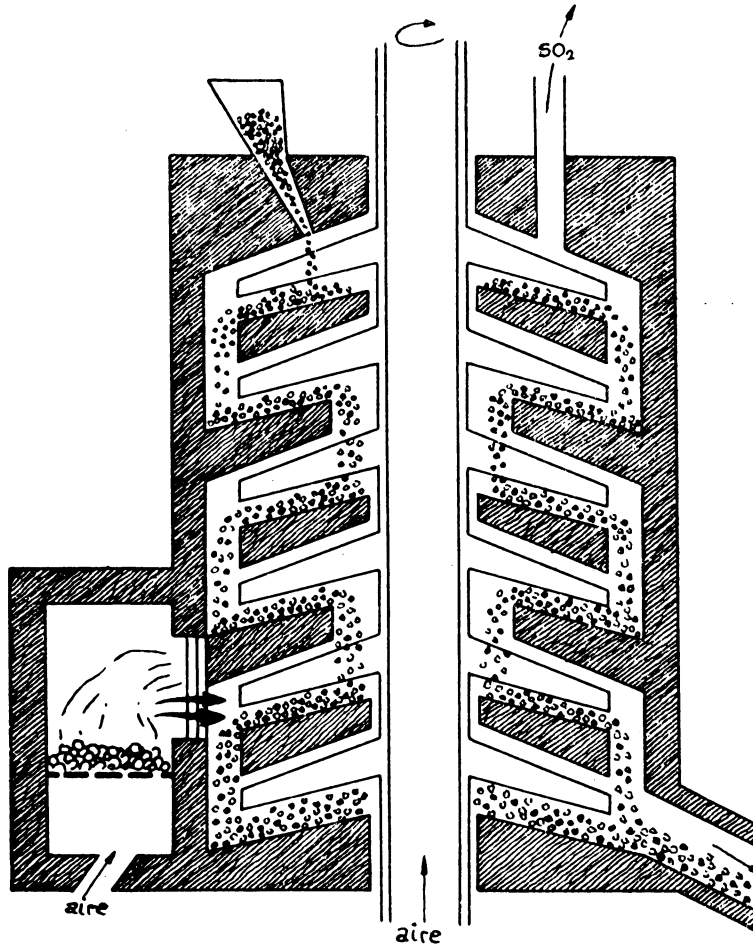


FIG. 18-13. Horno de brazos rotatorios.

Por último, el metal reducido en los hornos debe ser *afinado,* esto es, purificado hasta el grado conveniente, en el último de los procesos metalúrgicos.

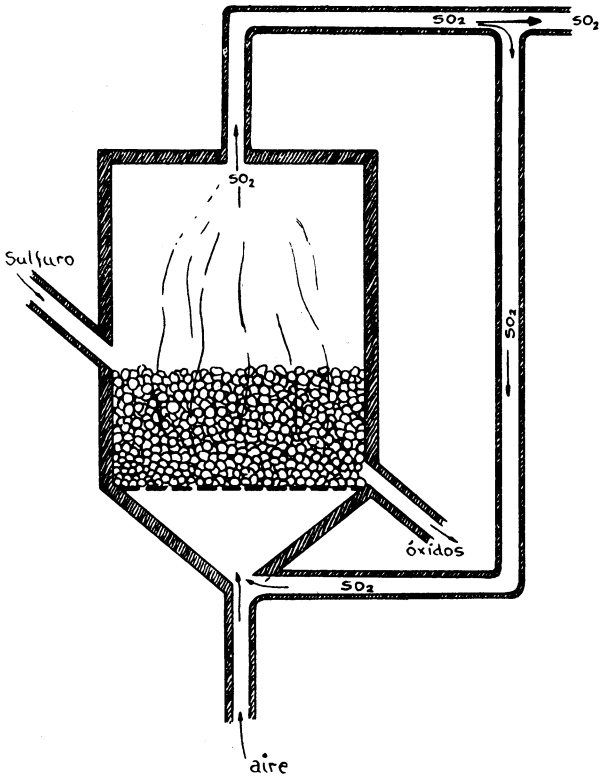


FIG. 18-14. Horno de fluidización.

Reducción de óxidos metálicos: obtención de hierro.

La metalurgia del hierro es la más importante, y recibe el nombre particular de *siderurgia.*

La reducción de los óxidos del hierro se realiza en *hornos altos,* hornos de cuba de grandes dimensiones (25-30 m de altura y 7-10 m de diámetro en la zona más ancha), cuya forma y partes principales pueden verse en la figura 18-15; está recubierto interiormente por ladrillos refractarios, principalmente aluminosos y sílico-aluminosos.

Por la zona superior del horno, *tragante,* se introducen las materias primas: carbón de coque, fundente y óxido férrico. La clase de

fundente depende de la ganga que acompañe al mineral, si ésta es ácida el fundente es básico y ácido si aquélla es básica.

Por las *toberas* se inyecta aire. En la zona de toberas el ambiente es rico en oxígeno, formándose bióxido de carbono:

$$C+O_2 \Longleftrightarrow CO_2$$

que, conforme va ascendiendo, se encuentra con zonas más pobres en oxígeno, y reacciona con nuevas cantidades de carbono:

$$CO_2+C \Longleftrightarrow 2CO$$

produciendo monóxido de carbono, que es el encargado de reducir al óxido de hierro, operación que se realiza en tres pasos:

$$3Fe_2O_3+CO \Longleftrightarrow 2Fe_3O_4+CO_2$$
$$Fe_3O_4+CO \Longleftrightarrow 3FeO+CO_2$$
$$FeO+CO \Longleftrightarrow Fe+CO_2$$

El hierro debe estar totalmente reducido antes de la licuefacción de la escoria, ya que si no fuera así la escoria líquida reaccionaría con los óxidos de hierro, siendo arrastrada una parte muy considerable de éste.

Inmediatamente por debajo de la zona media del horno, *vientre,* se alcanza la temperatura de fusión del hierro y también de la escoria. A partir de este momento, el hierro se carbura, es decir, disuelve algo de carbono. Finalmente, el hierro y la escoria líquidos se depositan en el fondo del horno; la escoria es más ligera y se sitúa por encima del hierro, con lo cual le protege de la oxidación a que se vería sometido si el oxígeno de las toberas entrara en contacto con él.

El aire insuflado por las toberas debe estar precalentado, para que no haga disminuir la temperatura del horno. Los gases residuales que salen por la parte superior del horno se utilizan en el precalentamiento del aire. A este efecto se utilizan dispositivos denominados *recuperadores de calor;* los de la figura 18-16 pertenecen al *tipo Cowper;* cada horno debe disponer de dos, al menos. Un recuperador Cowper funciona en dos fases. En la primera de ellas (figura 18-16, *a)* los gases procedentes del horno atraviesan el núcleo interior de ladrillos, a los que calienta, saliendo después hacia la chimenea; cuando la temperatura de los ladrillos es la adecuada, se cierran los conductos que comunican al recuperador con horno y chimenea,

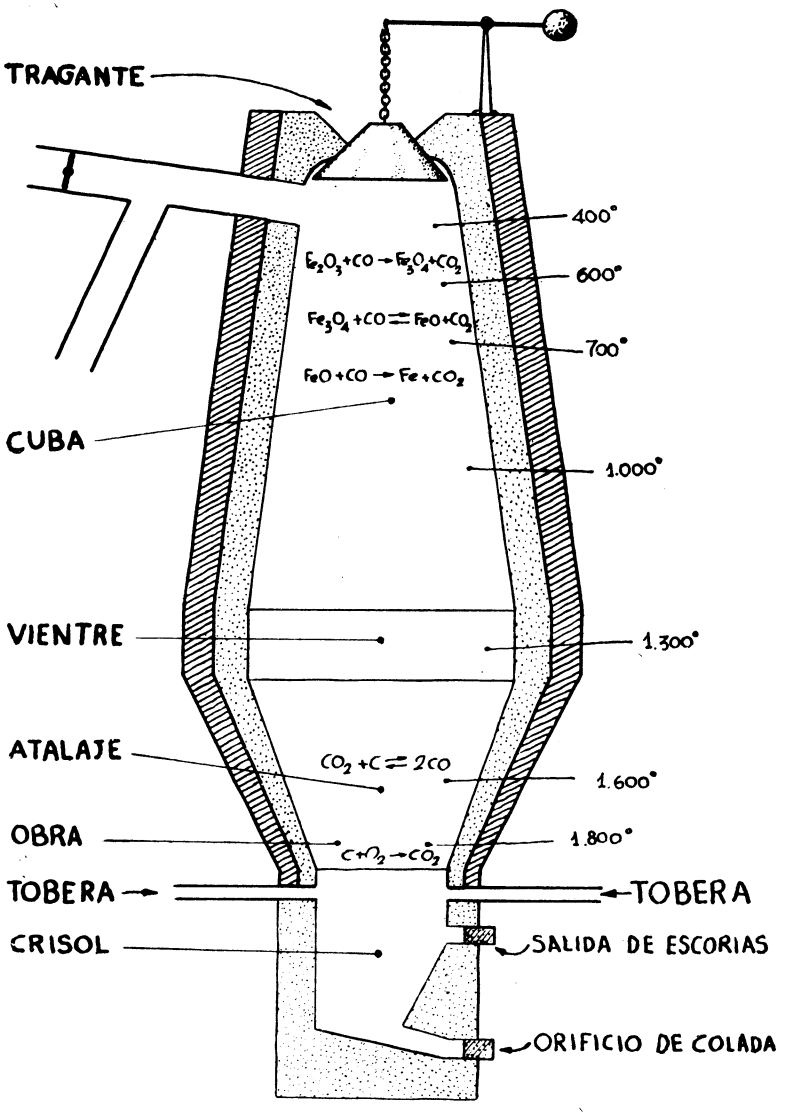
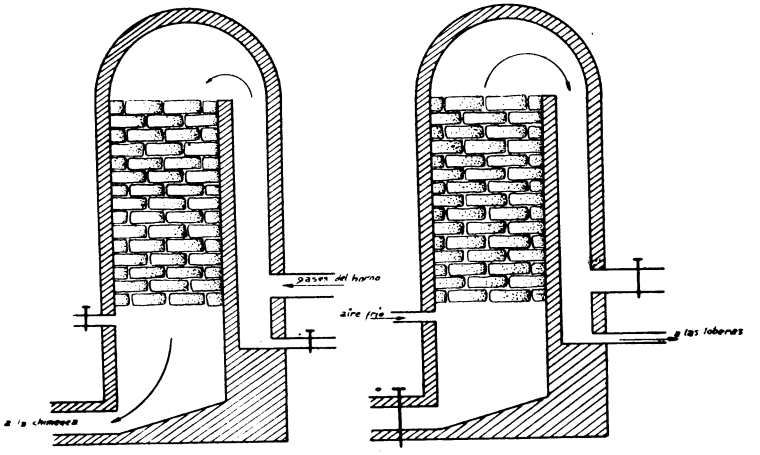


FIG. 18-15. Horno alto siderúrgico.

y comienza la segunda fase (Fig. 18-16, *b)* en la que el aire frío procedente del exterior atraviesa los ladrillos y se calienta, pasando luego hacia las toberas. Cada instalación debe tener dos recuperadores como mínimo, para que el proceso sea continuo, de forma que,



a *b*

FIG. 18-16. Recuperadores de calor.

mientras en uno se procede a calentar los ladrillos, en el otro se está calentando el aire.

El hierro obtenido en los hornos altos se llama hierro de fundición y en gran parte se le destina a la obtención de acero en instalaciones adecuadas, como los convertidores Bessemer, Siemens-Martin y hornos eléctricos.

Electrometalurgia: obtención de aluminio.

El aluminio es el tercer elemento en abundancia en la composición de la corteza terrestre. Pese a esta gran abundancia, no fue descubierto hasta los comienzos del siglo XIX, cuando fue localizado y aislado por OERSTED y WÖHLER.

Pronto se intuyeron las grandes aplicaciones posibles, que han ido creciendo de día en día, hasta convertirle en metal insustituible, principalmente en la producción de aleaciones ligeras, sin las cuales mu-

chas de las modernas técnicas y experiencias no habrían podido realizarse.

Hasta finales de dicho siglo el aluminio no pudo ser obtenido en condiciones económicas que permitieran fabricarlo en gran escala. Como dato curioso pueden citarse los precios internacionales para el kilogramo de aluminio, que en 1827 era de 350 dólares, bajando vertiginosamente hasta la época actual, en la que el precio aproximado es de 0,35 dólares.

El procedimiento técnico que ha permitido la obtención del aluminio en las enormes cantidades exigidas por la industria es el electrolítico. Fue descubierto y patentado casi simultáneamente por el norteamericano HALL y el francés HEROULT, en el año 1886. Ambas patentes se diferencian sólo en pequeñísimos detalles, pero fueron realizadas independiente aunque paralelamente por ambos científicos que, casualidad científica histórica, nacieron y fallecieron en los mismos años (1863-1914).

Método Hall y Heroult. Se basa en la electrólisis de compuestos de aluminio disueltos en el electrólito adecuado, previamente fundido.

Una característica del aluminio es la dificultad de su purificación cuando ha alcanzado el estado metálico, por lo que en todas las fases de la fabricación ha de cuidarse extremadamente la pureza de materias primas y sustancias auxiliares.

Cuba electrolítica. Es de hierro, revestida interiormente de carbono que actúa de cátodo (Fig. 18-17).

Electrodos. Son de carbono. El cátodo, como se ha descrito. Los ánodos pueden estar en número variable y son móviles para adaptarlos a las necesidades de cada fase de la fabricación. La pureza de los electrodos ha de ser extraordinaria, ya que las impurezas que pudieran contener pasarían al fundido, empeorando la calidad del aluminio obtenido. El máximo índice de impurezas tolerado para el carbono de los electrodos es del 0,1 por 100.

Electrólito. Es el mineral llamado *criolita,* mezcla de fluoruros de sodio y aluminio, con algo de fluoruro de calcio.

Materia prima. El compuesto de aluminio, idóneo para ser electrolizado disuelto en la criolita, es su único óxido, Al_2O_3, que mineralógicamente se llama *alúmina.* La mena más importante del aluminio es la *bauxita,* $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, óxido hidratado que se encuentra acompañado por impurezas, de las cuales la más importante y perju-

dicial es el óxido férrico, a cuya eliminación hay que proceder antes de introducir la alúmina en la célula electrolítica.

Para purificar la bauxita se trata en caliente con disolución de hidróxido sódico, con la que se forman los hidróxidos de aluminio, y los de hierro y otros metales que la impurifican, todos los cuales pre-

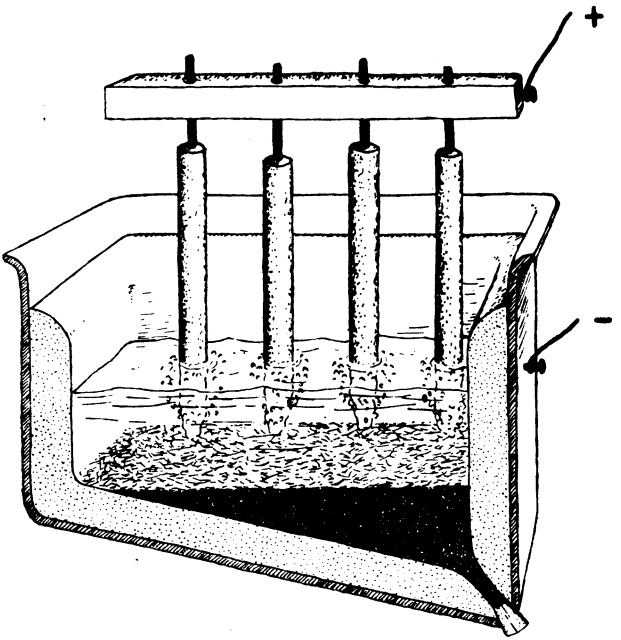


FIG. 18-17. Obtención electrolítica del aluminio.

cipitan. El hidróxido de aluminio permanece disuelto y se precipita aumentando la dilución. Calcinando el hidróxido de aluminio se obtiene la alúmina seca y pura, en condiciones de ser electrolizada.

Procedimiento operatorio. Como primera fase de la operación se agrega la criolita a la cuba y se hacen descender los ánodos. Al establecerse una diferencia de potencial en los electrodos se producen arcos eléctricos que funden rápidamente la criolita. Una vez fundida ésta se levantan los ánodos y se agrega la alúmina, que se disocia:

$$Al_2O_3 \Longleftrightarrow 2Al^{3+} + 3O^{=}$$

y comienza el proceso electrolítico.

Cátodo. Los iones aluminio van al cátodo, donde toman tres electrones:

$$Al^{3+} + 3e \Longleftrightarrow Al$$

pasando a aluminio metálico que, a la temperatura del baño, 900-1 000 °C, permanece fundido, pues su punto de fusión es de 658 °C.

En estado sólido, la densidad de la criolita es superior a la del aluminio, pero fundido y a alta temperatura es más denso éste, que se dispone en la parte inferior de la cuba, de donde es extraído.

Anodo. Los iones oxígeno se descargan en los ánodos:

$$O^{=} \Longleftrightarrow 1/2\, O_2 + 2e$$

desprendiéndose en forma molecular:

$$O + O \Longleftrightarrow O_2$$

Pérdidas en la célula electrolítica. Teóricamente ni los electrodos ni la criolita se desgastan nunca. Prácticamente el oxígeno atómico formado ataca al carbono y los electrodos se van desgastando paulatinamente; por otra parte, el fluoruro de aluminio de la criolita es volátil y, en parte, se pierde.

Ambas pérdidas se atenúan notablemente recubriendo el lecho fluido con una capa de carbón vegetal, que flota por su pequeña densidad. Este carbón en parte impide la salida del fluoruro de aluminio, y en parte atrae sobre sí la acción del oxígeno aumentando la vida de los electrodos.

Refino electrolítico del aluminio. Cuando se requiere aluminio muy puro hay que recurrir a refinarlo por electrólisis, operación cara, pero que se ha hecho más fácil y barata merced al *Método Hoopes.*

Este método (Fig. 18-18) se llama también *electrólisis de tres capas.* En la cuba hay tres capas líquidas que, naturalmente, se disponen en orden de densidades. La inferior hace de ánodo y consta de aluminio impuro, al cual se han añadido otros metales pesados con objeto de aumentar su densidad. La capa intermedia es una mezcla de sales, principalmente fluoruros, con una importante cantidad de alúmina. La capa superior, que actúa de cátodo, es aluminio fundido, de alto grado de pureza.

Al iniciarse el proceso electrolítico, el aluminio de la última capa

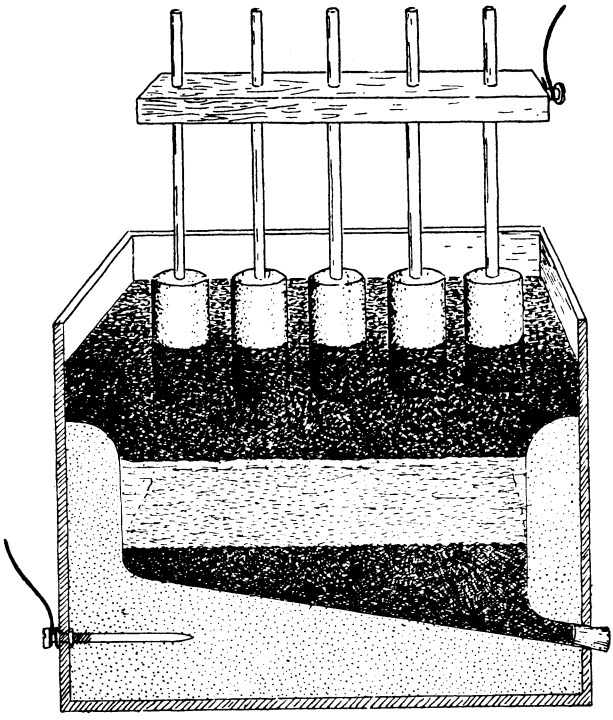


FIG. 18-18. Electrólisis de tres capas.

pasa en forma de ion a la intermedia y de ésta a la superior, libre de las impurezas que le acompañaban. Es decir, en el ánodo se oxida el aluminio impuro, para volver a reducirse en el cátodo, ya purificado. La capa intermedia hace de medio ionizante, y, principalmente, de zona de transporte de los iones aluminio.

CAPITULO XIX

REACCIONES NUCLEARES Y ENERGIA ATOMICA *

Reacciones nucleares espontáneas.

Los primeros indicios de la existencia de un tipo especial de reacciones, que posteriormente fueron conocidas como reacciones radiactivas o nucleares, lo constituyeron los rayos Becquerel, emitidos por compuestos de uranio, primer elemento en el que se encontraron estas propiedades.

Los esposos CURIE continuaron las investigaciones sobre estos fenómenos, encontrando las mismas propiedades que en el uranio, en el thorio, polonio y radio. Todos los elementos llamados radiactivos se caracterizan porque, de una manera espontánea, se desintegran, emiten partículas y se descomponen. Dichos investigadores caracterizaron las principales partículas radiactivas, α, β y γ (Fig. 4-5 y tabla 4-I).

Más tarde se llegó a la conclusión que son radiactivos todos los núcleos que contienen más de 83 cargas, y algunos que poseen 81, 82 y 83, que son talio, plomo y bismuto. Son más escasos los isótopos radiactivos de elementos más ligeros.

Vida media y periodo.

La desintegración que sufre una sustancia radiactiva es un proceso químico y tiene una cierta velocidad de reacción, distinta para cada caso. Existe una ecuación matemática, de carácter empírico, cuya aplicación sirve para determinar el número de átomos que se desintegran en la unidad de tiempo, cantidad que es constante para cada elemento radiactivo:

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

* En este capítulo se amplían muchos de los conceptos iniciados en los capítulos IV y V, que deben repasarse antes de comenzar el presente estudio.

x = número de átomos que se han desintegrado en el tiempo t.
a = número de átomos existentes, antes de iniciarse el proceso.
e = Número e, base de los logaritmos neperianos.
k = Constante de valor independiente para cada sustancia, directamente proporcional al número de átomos que se desintegran en un segundo.

Vida media de un elemento radiactivo es una característica que viene dada por la inversa de la constante k, del elemento considerado.

Por último, *periodo* de una sustancia radiactiva **es el tiempo necesario para que se desintegren la mitad de los átomos contenidos en una determinada cantidad de la sustancia.** Su valor puede hallarse mediante otra fórmula de carácter empírico:

$$T = \frac{0{,}1305}{k}$$

donde T es el periodo y k la constante definida anteriormente.

Los periodos de los elementos radiactivos varían entre límites muy amplios desde el thorio y uranio (del orden de 10^{10} años) hasta el polonio (4 millonésimas de segundo).

Cámara de Wilson.

Cuando el aire está saturado de vapor de agua, una disminución de la temperatura provoca la condensación del agua en gotas muy finas (formación de rocío); esta condensación puede favorecerse con partículas materiales, como el polvillo atmosférico, pero las partículas más favorables para producirla son los iones. En un espacio de aire saturado de vapor de agua y muy ionizado, se produce una niebla, formada por la acumulación de gran cantidad de finísimas gotas de agua.

Este es el fundamento de la cámara de Wilson o cámara de niebla. Las partículas radiactivas gozan de la propiedad de ionizar el aire. Una cámara de Wilson (Fig. 19-1) es un gran recipiente que contiene aire saturado de vapor de agua, y en el cual se introducen las partículas radiactivas, las cuales producen la formación de iones, y éstos la condensación del vapor. El camino seguido por la partícula queda marcado por una estela de niebla.

En la cámara de Wilson se aprecia claramente el paso de las par-

tículas α. Las partículas β, electrones, tienen una masa tan pequeña, que los efectos de ionización son escasos, y su paso a través de la cámara es casi inapreciable. Las partículas sin carga, como los neu-

FIG. 19-1. Cámara de Wilson.

trones, no pueden ionizar el aire, por lo que no pueden ser detectadas en la cámara de Wilson.

Series radiactivas.

Cuando un elemento pierde una o varias partículas radiactivas, pasa a ser otro que, a su vez y por otra pérdida de partículas, se transforma en otro distinto, continuando el proceso hasta que se alcanza la formación de un núcleo estable.

Las sucesivas transformaciones de los isótopos radiactivos de los elementos pesados dieron lugar a su agrupamiento en cuatro grandes series o familias radiactivas. Tres de ellas corresponden a las transformaciones radiactivas que se producen en la Naturaleza, y la otra recoge las transformaciones de núcleos de elementos radiactivos obtenidos artificialmente.

Las cuatro series radiactivas se denominan:
Serie del thorio, o serie 4n.
Serie del neptunio, o serie $4n + 1$.
Serie del uranio, o serie $4n + 2$.
Serie del actinio, o serie $4n + 3$.

Estos nombres indican el primer elemento o cabeza de la serie. Las expresiones numéricas significan que los números másicos de los elementos de la serie correspondiente son divisibles por cuatro exactamente, o bien divisibles por cuatro, quedando de resto 1, 2 o 3, respectivamente.

Las características principales de cada una de las cuatro series están reunidas en la tabla 19-I.

Leyes de los desplazamientos radiactivos.

Son conocidas como leyes de Soddy, pues fue este científico e investigador quien, en colaboración con RUTHERFORD y FAJANS, las elaboró, como consecuencia de sus observaciones de las propiedades de los isótopos radiactivos y las características de sus transformaciones dentro de las series radiactivas.

Primera ley. **Cuando un elemento radiactivo emite una partícula α, se transforma en otro cuyo número atómico es inferior en dos unidades y su número másico inferior en cuatro unidades a los del elemento original.**

Una partícula α está caracterizada como un átomo de helio que ha perdido los dos electrones, es decir, un ion He^{++}, o bien un núcleo formado por dos protones y dos neutrones. Los dos protones causan la disminución del número atómico, y el conjunto de las cuatro partículas, la del número másico.

Segunda ley. **Cuando un elemento radiactivo emite una partícula β, su número másico permanece invariable, pero su número atómico se incrementa en una unidad, por lo que el elemento resultante está situado un lugar a la derecha en el sistema periódico.**

Las partículas β son electrones. Para comprender la realidad de la segunda ley de Soddy, basta considerar la hipotética reacción:

$$\text{Protón} \underset{-e}{\overset{+e}{\Longleftrightarrow}} \text{neutrón} \qquad [1]$$

Para los efectos de la carga eléctrica, la pérdida de una partícula β equivale a la ganancia de una carga positiva, es decir, es como si un neutrón se transformara en protón. A la inversa, al ganar un

electrón, la carga de un protón se ve compensada, produciéndose el efecto de haberse transformado en neutrón.

La emisión de radiaciones γ no produce variaciones en los números atómico y másico del elemento radiactivo emisor.

En la época en que fueron enunciadas estas leyes, aún era desconocida la constitución electrónica de los elementos, lo cual da un mérito enorme al trascendente descubrimiento de las leyes del desplazamiento.

Su aplicación práctica puede comprobarse a la vista de las transformaciones que ocurren dentro de cada serie radiactiva (tabla 19-I).

Estabilidad nuclear y energía del enlace en las partículas nucleares.

Hemos visto en el capítulo V que la estabilidad del núcleo es muy grande, hecho que se demuestra por la gran energía necesaria para provocar su destrucción. Las fuerzas de enlace son de origen desconocido, pues ni las gravitatorias ni las eléctricas de Coulomb pueden justificar tan gran contenido energético, pero cabe atribuirlas a una acción entre los protones y los neutrones, por lo que la relación entre éstos tiende a la unidad, si bien, por otra parte, la repulsión entre los protones hace que el número de éstos tienda a ser mínimo.

En la figura 5-4 está representada la relación neutrones/protones de todos los isótopos. Aquellos que se encuentran fuera del área de estabilidad son radiactivos, y tienden a entrar dentro de ella. La inestabilidad puede ser debida a un exceso en el número de neutrones, en cuyo caso la estabilidad pueden alcanzarla por alguno de los siguientes procedimientos:

a) *Por emisión de partículas* β. La pérdida de radiaciones negativas β, electrones, equivale a la transformación de un neutrón en protón [1], con lo que la relación neutrones/protones disminuirá hasta entrar en el área de estabilidad.

b) *Por emisión de neutrones.* Procedimiento que hace disminuir la relación, pero que es muy raro y difícil de detectar.

Si la inestabilidad está provocada por un exceso de protones, relación neutrones/protones demasiado baja, la estabilidad puede lograrse.

a) *Por captura de electrones de la corteza electrónica.* Al ganar electrones el núcleo se produce el efecto de la transformación de pro-

TABLA 19 - I

Series radiactivas

SERIE DEL TORIO			SERIE DEL NEPTUNIO		
ISOTOPO	Símbolo	Radiación emitida	ISOTOPO	Símbolo	Radiación emitida
Torio	Th	α	Plutonio-241... ...	Pu	β
Mesotorio-1... ...	$MsTh_1$	β	Americio-241.. ...	Am	α, γ
Mesotorio-2... ...	$MsTh_2$	β, γ	Neptunio-237.. ...	Np	α
Radiotorio	RdTh	α, γ	Protactinio-223 ...	Pa	β, γ, e
Torio X	ThX	α	Uranio-233	U	α, γ, e
Torón...	Tn	α	Torio-229	Th	α
Torio A	ThA	β	Radio-225	Ra	β
Astato-216	At	α	Actinio-225	Ac	α
Torio B	ThB	β, γ	Francio-221	Fr	α
Torio C	ThC	β, γ	Astato-217	At	α
Torio C'	ThC'	α	Bismuto-213... ...	Bi	β
Torio C''	ThC''	β, γ	Polonio-213... ...	Po	α
Torio D	ThD	estable	Talio-209..	Tl	β
			Plomo-209	Pb	β
			Bismuto	Bi	estable

SERIE DEL URANIO			SERIE DEL ACTINIO		
ISOTOPO	Símbolo	Radiación emitida	ISOTOPO	Símbolo	Radiación emitida
Uranio I	UI	α	Actinouranio. ...	AcU	α, γ
Uranio X_1	UX_1	β, γ	Uranio Y...	UY	β, γ, e
Uranio X_2	UX_2	β, γ	Protactinio	Pa	α, γ
Uranio Z...	UZ	β, γ	Actinio	Ac	β
Uranio II	UII	α	Radioactinio... ...	RdAc	α, γ
Ionio	Io	α, γ	Actinio K	AcK	β, γ
Radio	Ra	α, γ	Actinio X	AcX	α, γ
Radón	Rn	α	Actinón	An	α
Radio A...	RaA	β	Actinio A	AcA	β
Astato-218	At	α	Astato-215	At	α
Radio B	RaB	β	Actinio B	AcB	β, γ
Radio C	RaC	β	Actinio C	AcC	β
Radio C'	RaC'	α	Actinio C'	AcC'	α
Radio C''..	RaC''	β	Actinio C''	AcC''	β, γ
Radio D	RaD	β	Actinio D	AcD	estable
Radio E	RaE	β			
Radio F	RaF	α, γ			
Radio E''...	RaE''	β			
Radio G	RaG	estable			

tones en neutrones, y con ello la relación aumenta. Los electrones capturados, lógicamente pertenecen a la capa electrónica inmediata al núcleo, razón por la cual este fenómeno se llama *captura K.* El hueco que dejan estos electrones es ocupado por otros de capas más externas.

b) *Por emisión de protones.* Es un procedimiento posible, pero muy difícil de realizar.

La estabilidad del núcleo se debe a la gran cantidad de energía que se desprende al formarse, justificada por la aplicación de la ecuación de Einstein a los defectos de masa que se originan en la formación de un núcleo a partir de las partículas que lo componen (Cap. V). Un núcleo es tanto más estable cuanto mayor energía se desprende en su formación, por cada nucleón. Representando la energía desprendida por nucleón, en función del número másico (Fig. 19-2), se observa que los más estables son los elementos centrales del sistema periódico. Con esta mayor estabilidad queda justificada la mayor abundancia de estos elementos en la Naturaleza, así como la mayor facilidad de obtención de sus isótopos estables, por desintegración de núcleos pesados o asociación de núcleos ligeros.

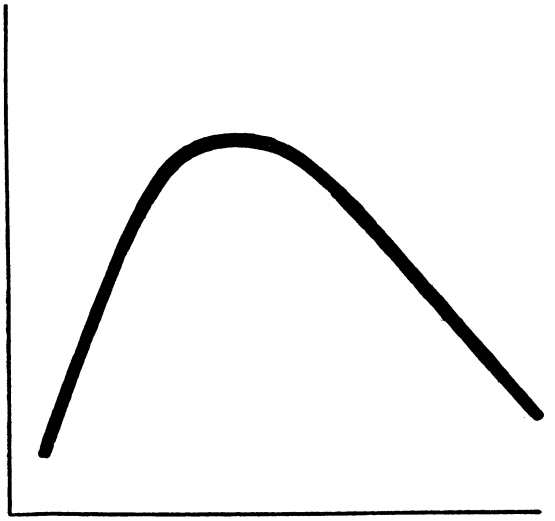


FIG. 19-2. Estabilidad nuclear.

Reacciones nucleares provocadas.

La radiactividad natural consiste, en esencia, en la descomposición espontánea de los núcleos, por la emisión de ciertas clases de partículas. Esto hizo pensar a los investigadores en la posibilidad de desestabilizar núcleos estables, sometiéndolos a bombardeo por medio de partículas, que producen su rotura o inestabilidad, de forma que se fragmentan o emiten partículas, es decir, se desintegran de una manera provocada artificialmente.

Fue RUTHERFORD el primero que, en 1919, consiguió provocar y caracterizar una reacción nuclear, sometiendo núcleos de nitrógeno al bombardeo de partículas α, producidas en la desintegración espontánea del isótopo C' del radio. Estas partículas α tienen un alcance eficaz de casi 7 cm. Al someter al efecto de este bombardeo una atmósfera de nitrógeno gaseoso, RUTHERFORD pudo detectar la aparición de protones, así como la transformación del nitrógeno en el isótopo 17 del oxígeno, según la reacción:

$$N+\alpha \Longleftrightarrow O+p$$

Esta reacción, teniendo en cuenta que las partículas son núcleos de helio y los protones núcleos de hidrógeno, puede escribirse:

$$N+He \Longleftrightarrow O+H$$

Y, por último, para hacer constar la masa y carga de cada uno de los elementos que intervienen en la reacción:

$$N_7^{14}+He_2^4 \Longleftrightarrow O_8^{17}+H_1^1 \qquad [2]$$

RUTHERFORD, en colaboración con CHADWICK, continuó estos trabajos utilizando diferentes elementos, demostrando que son capaces de sufrir transformaciones análogas todos los comprendidos entre los números atómicos 5 y 19, exceptuando el carbono y el oxígeno.

Una reacción nuclear provocada consiste en la absorción de partículas por núcleos estables que, al hacerlo, pierden su estabilidad y se descomponen en diferentes productos, en un pequeñísimo intervalo de tiempo. Estos productos obtenidos pueden ser estables o inestables, en cuyo caso la reacción prosigue hasta que se alcanzan productos estables.

Partículas utilizadas en el bombardeo de núcleos atómicos. Se usan gran variedad de ellas. Las principales son:

Partículas	α,	He_2^4
Protones	p,	H_1^1
Neutrones		n_0^1
Deuterio	D,	H_1^2
Partículas	β,	e_{-1}
Rayos X		
Radiaciones	γ	

En la mayoría de los casos, los núcleos son de un tamaño poco mayor que el de las partículas con que son bombardeados, por lo que presentan un blanco muy escaso y la probabilidad del choque es pequeña. Por otra parte, los proyectiles que poseen carga son desviados de su ruta a causa de las atracciones y repulsiones que ejercen sobre ellos la corteza electrónica y el núcleo; especialmente las partículas positivas son fuertemente repelidas por el núcleo, por lo que el número de choques es aún menor. Este no es el caso del neutrón ni del deuterio, partículas sin carga, que son, por tanto, las más eficaces en el bombardeo de núcleos estables.

La gran energía del enlace nuclear hace que solamente produzcan choques eficaces aquellas partículas que posean una gran energía cinética. Para acelerar partículas a velocidades muy superiores a las que adquieren en los procesos radiactivos naturales, con objeto de aumentar su contenido energético, se utilizan aparatos como el *ciclotrón* y el *betatrón,* especialmente como aceleradores de electrones.

Un ciclotrón (Fig. 19-3) consta fundamentalmente de dos cuerpos semicirculares introducidos en una cámara de vacío. En el centro se sitúa una fuente productora de electrones, como, por ejemplo, un filamento incandescente. Entre ambos cuerpos se produce un campo magnético, cuyos polos van cambiando alternativamente de signo, merced a la acción de un circuito oscilante. Los electrones son atraídos por un polo y repelidos por el otro, acelerándose. En el momento en que un electrón se ha introducido en el campo positivo, cambia el signo de los polos y se ve forzado a variar su dirección hacia el nuevo campo positivo, sufriendo la fuerte repulsión del polo ahora nega-

tivo. De esta forma la velocidad va aumentando paulatinamente hasta alcanzar valores muy grandes, cuando los electrones salen del ciclotrón para incidir contra los núcleos a desintegrar.

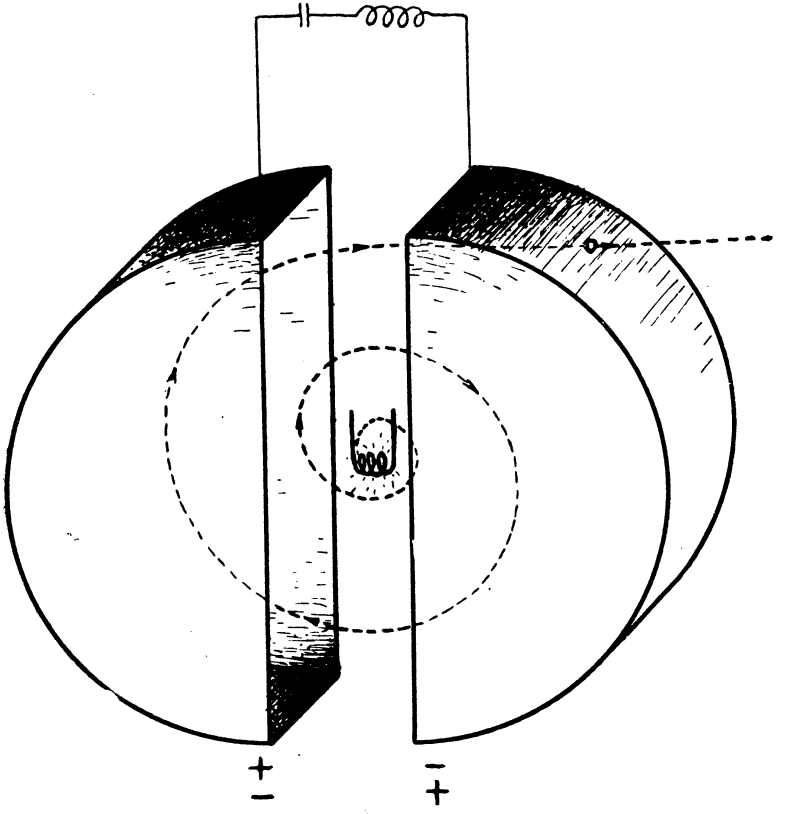


FIG. 19-3. Fundamento del ciclotrón.

Notación de las reacciones radiactivas.

Las reacciones nucleares pueden escribirse en la forma empleada en [2], pero se acostumbra emplear la notación:

$$M(a, b)M'$$

en la que M es el núcleo empleado como blanco y M' el resultante,

siendo *a* la partícula o radiación utilizada en el bombardeo y *b* la producida en el curso de la reacción (puede darse el caso de que no se produzca ninguna, no existiendo *b).*

Ajuste y energía de las reacciones radiactivas.

Las reacciones radiactivas deben ajustarse de la misma forma que las reacciones químicas normales, habiendo de tener en cuenta tanto los números atómicos, que representan cargas, como los números másicos, que expresan la masa.

Las reacciones nucleares llevan asociada, lo mismo que las reacciones típicamente químicas, una energía. Pueden ser exotérmicas o endotérmicas, pero en uno u otro caso el balance de energía es muy grande. La reacción [2] es endotérmica, y requiere, para realizarse, del orden de 260 millones de kilocalorías, mientras que en las reacciones químicas endotérmicas nunca se gastan más de 200-300 kilocalorías.

Estos valores tan grandes de la energía en las reacciones nucleares tienen relación con los importantes defectos de masa (Cap. V) que se producen en ellas.

Reacciones de fisión.

Son aquellas en las que el bombardeo de un núcleo produce su escisión o rotura, originando nuevos productos.

Las partículas empleadas principalmente en las reacciones de fisión son los neutrones, por su mayor eficacia debida a la neutralidad eléctrica. Al principio eran escasas las fuentes de producción de neutrones, problema solucionado hoy día en las reacciones que se producen en bombas y pilas atómicas.

Al bombardear núcleos de uranio con neutrones lentos, es decir, frenados por algún obstáculo material antes de incidir contra los núcleos, ocurre la reacción:

$$U_{92}^{235} + n_0^1 \Longleftrightarrow Ba_{56}^{141} + Kr_{36}^{92} + 3n_0^1 + 200 \text{ M. e. v.} \qquad [3]$$

En principio, el núcleo de uranio *captura* el neutrón, pero al hacerlo la relación neutrones/protones aumenta y el núcleo se desestabiliza, escindiéndose en dos, con desprendimiento de neutrones.

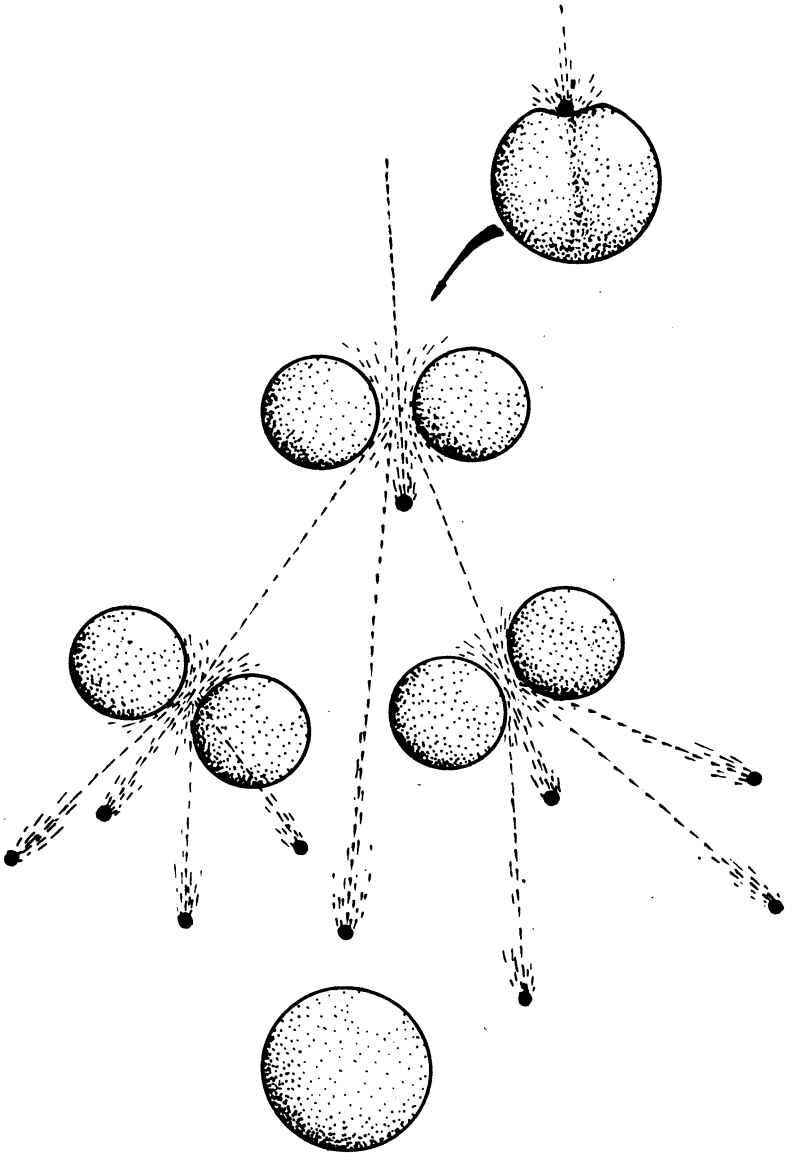


FIG. 19-4. Reacción en cadena

Los fragmentos de la fisión nuclear son uno pesado y otro ligero, el primero puede ser cualquiera de los comprendidos entre los números atómicos 47 al 57, y el segundo desde 35 a 46.

No todos los núcleos pesados son aptos para la fisión, y de entre los que pueden producirla sólo se utilizan el U-235 y Pu-239.

En la reacción estudiada se producen neutrones, los cuales actúan frente a otros núcleos de uranio que, a su vez, se escinden y dan lugar a nuevos neutrones. Este proceso aumenta rápida y progresivamente, originando las *reacciones en cadena* (Fig. 19-4).

Pilas atómicas. La gran cantidad de energía desprendida en las reacciones en cadena, provocadas por procesos del tipo [3], puede ser controlada y utilizada para fines pacíficos.

En una pila atómica, el material radiactivo está mezclado y pro-

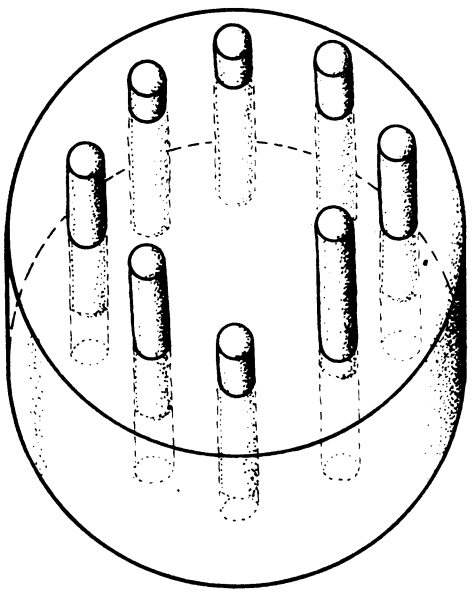


FIG. 19-5. Empleo de moderadores.

tegido por sustancias denominadas *moderadores,* cuyo fin es absorber una parte de los neutrones y frenar otros, de manera que la reacción en cadena sea lenta. Los moderadores usados más corrientemente son el grafito y el cadmio. En la pila atómica el moderador se

encuentra en forma de barras que se introducen más o menos en el seno de la materia radiactiva (Fig. 19-5), según se pretenda entorpecer o acelerar el proceso.

En las reacciones de escisión nuclear, el elemento radiactivo no reacciona en cualquier cantidad. La masa que interviene en la reacción ha de ser igual o superior a la *masa crítica,* **masa por debajo de la cual el proceso radiactivo no tiene lugar.**

La gran energía térmica desprendida en las pilas atómicas puede aprovecharse para multitud de usos. Si mediante esta energía se produce vapor de agua, y este vapor se emplea para mover las turbinas de un generador eléctrico, se obtiene energía eléctrica, siendo éste el fundamento de las futuras centrales atómicas, ya que por el momento el proceso no es económico. Esta energía se utiliza también en la propulsión de navíos, previéndose para un futuro muy próximo su aplicación a todo tipo de motores y vehículos.

Otra gran aplicación de la pila atómica es la obtención de los isótopos radiactivos, fragmentos de la fisión del uranio y plutonio.

En las pilas atómicas se obtiene Pu-239 destinado a la fabricación de armas nucleares. Las primeras bombas atómicas fueron construidas utilizando como sustancia radiactiva el U-235, isótopo del uranio que se encuentra en una proporción del 0,7 por 100, lo cual hace difícil y costosa su extracción y purificación. El isótopo más abundante del uranio es el U-238, que se encuentra en una proporción del 99,2 por 100. El U-238 en la pila atómica capta un neutrón y se transforma en U-239:

$$U_{92}^{238} + n_0^1 \longrightarrow U_{92}^{239}$$

el cual no es estable, emite una partícula β y se transforma en Np-239:

$$U_{92}^{239} \longrightarrow Np_{93}^{239} + \beta_{-1}$$

que tampoco es estable, emitiendo una nueva partícula β:

$$Np_{93}^{239} \longrightarrow Pu_{94}^{239} + \beta_{-1}$$

dando finalmente Pu-239 estable, que posee las mismas propiedades que el U-235, con la ventaja de su más fácil obtención en grandes cantidades.

Bomba atómica. En las bombas nucleares de fisión tiene lugar

la reacción en cadena sin control, produciéndose explosiones devastadoras, cuyos efectos destructivos pueden resumirse en tres principales:

a) En las fracciones de segundo que dura la reacción, en el reducido espacio en que se produce, se alcanza una temperatura de millones de grados, temperatura que tiende a igualarse con el ambiente que le rodea y origina una barrera de calor de efectos desastrosos.

b) Simultáneamente, y como consecuencia lógica, la presión alcanza valores de muchos miles de atmósferas; esta presión tiende asimismo a igualarse con la atmosférica y crea una barrera de presión, cuyos efectos son comparables a los de una pared que avanza demoliendo cualquier obstáculo que se le oponga.

c) Los fragmentos de la fisión constituyen la lluvia radiactiva, que puede ser arrastrada por el viento a muchos kilómetros de distancia, de nefastas consecuencias para los organismos vivos, animales y vegetales.

El fundamento de la construcción de una bomba atómica es el

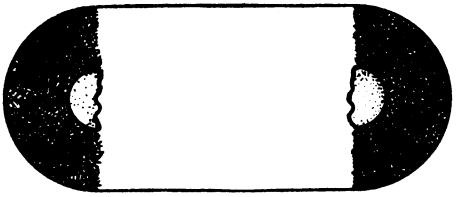


FIG 19-6 *a*. Bomba atómica: antes de la explosión.

siguiente: Se disponen dos trozos de material radiactivo, U-235 o Pu-239, separados entre sí por un espacio hueco (Fig. 19-6 *a*). Estos trozos tienen una masa inferior a la crítica y no pueden reaccionar,

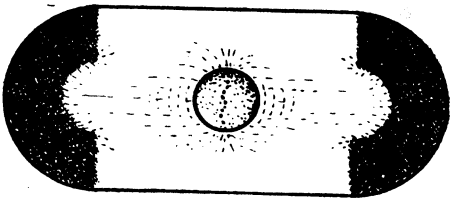


FIG. 19-6 *b*. Bomba atómica: momento de la explosión.

están rodeados por un explosivo corriente. En el momento de la explosión los dos trozos de material radiactivo son impulsados el uno contra el otro, mediante el explosivo, reuniéndose ambos en uno solo, cuya masa supera a la crítica, por lo cual entra en reacción (figura 19-6, *b*).

La potencia de las bombas nucleares se mide en kilotones o megatones, es decir, miles o millones de toneladas de T. N. T. a los que equivalen.

Reacciones de fusión.

Son contrarias a las de fisión. En ellas se produce un nuevo núcleo a partir de otros más ligeros.

Un ejemplo típico es el siguiente:

$$H_1^2 + H_1^3 \rightarrow He_2^4 + n_0^1 + 17{,}8 \text{ M. e. v.}$$

En esta reacción se forma un núcleo de helio, a partir de uno de deuterio y otro de tritio, con desprendimiento de un neutrón y gran cantidad de energía.

Otro caso frecuente lo constituye la reacción:

$$2H_1^1 + 2n_0^1 \rightarrow He_2^4 + 28{,}12 \text{ M. e. v.}$$

Los núcleos ligeros que se funden sienten repulsión entre ellos, y para provocar una reacción de fusión se requiere una gran energía inicial.

Nótese que las reacciones de fusión son mucho más energéticas que las de fisión. La desintegración de 235 g de uranio produce 200 M. e. v., es decir, 0,85 M. e. v./g, mientras que la fusión de 2 g de hidrógeno origina 28,12 M. e. v., 14,06 M. e. v./g. No es de extrañar, pues, que las bombas de hidrógeno tengan efectos aún mucho más destructivos que las atómicas. Basta decir que para la simple activación o iniciación de la explosión de una bomba de hidrógeno se utiliza una atómica.

La fuente de energía calorífica y luminosa del sol está originada por reacciones encadenadas de fusión de hidrógeno.

Aplicaciones de los isótopos radiactivos.

Muchas de ellas ya se han indicado implícitamente en los apartados anteriores.

Los isótopos radiactivos se utilizan en Medicina, especialmente en el tratamiento del cáncer. Tienen la ventaja de poder ser aplicados en el sitio exacto de la dolencia, sin que puedan provocar efectos secundarios, nocivos, en el resto del organismo. Las radiaciones γ producidas por ellos se utilizan con gran ventaja en las técnicas modernas de Radiografía.

Merced a los isótopos radiactivos ha podido ser completado y ampliado el sistema periódico, con la inclusión de ciertos elementos radiactivos que, por su corta vida, no habían podido ser detectados y analizados.

Los isótopos radiactivos tienen propiedades trazadoras, es decir, se difunden a través de los sólidos y las disoluciones, y como su camino puede ser seguido con gran facilidad, han servido para resolver problemas hasta entonces sin aclarar, especialmente en la difusión a través de sistemas heterogéneos.

En la determinación de la edad de la Tierra se están usando los conocimientos acerca de los isótopos radiactivos. Si una roca contiene un isótopo radiactivo, y éste está parcialmente desintegrado, conociendo su vida media y la cantidad desintegrada, puede calcularse la época de formación de la roca. Pese al gran avance proporcionado por este método, la edad de la Tierra no ha sido aún exactamente calculada.

SEGUNDA PARTE

QUIMICA ORGANICA

CAPITULO XX

GENERALIDADES. CONCEPTO DE FUNCION

La Química del carbono se llama también Química orgánica debido a la creencia, muy extendida durante siglos, de que los compuestos que a ella pertenecen solamente podían ser obtenidos por los seres vivos, merced a la acción de una fuerza desconocida, que se denominó fuerza vital.

Estas teorías hubieron de ser totalmente desechadas, al obtenerse compuestos típicamente orgánicos por reacciones provocadas en el laboratorio. En 1766 SCHEEL logró obtener ácido oxálico ($C_2O_4H_2$) a partir de azúcar y ácido nítrico. La prueba definitiva fue aportada por WÖHLER al obtener urea calentando isocianato amónico. La urea era un compuesto de los más representativos de la antigua Química orgánica, por su gran abundancia en la orina de los animales.

Pese a la demostrada falsedad de la teoría en que se apoyaba la separación de la Química en mineral o inorgánica y orgánica, esta separación se mantiene debido a la enorme cantidad de compuestos del carbono que existen en la Naturaleza, o que han podido ser aislados experimentalmente en el laboratorio. Pasan del millón los compuestos estudiados en la Química del carbono.

Enlaces del carbono.

El carbono ocupa una posición central en el sistema periódico, por lo que su electronegatividad es media. Puede unirse a los metales mediante enlace polar, pero en realidad no tiene en absoluto tendencia a formar iones.

La estructura electrónica externa del carbono es $2s^2p^2$, lo cual le permite un desapareamiento de 2 o 4 electrones. Experimentalmente

se comprueba que en los compuestos orgánicos el carbono es tetravalente, formando cuatro pares electrónicos de enlace covalente.

La tetravalencia del carbono sólo es posible mediante una cierta variación de su estructura electrónica, que supone el paso del *estado fundamental* a un *estado excitado.*

Los cuatro enlaces del carbono son, pues, cuatro orbitales equivalentes sp^3 (Fig. 20-1), en cuya formación se libera gran cantidad de energía, lo que les da gran estabilidad y provoca el estado de excitación del átomo.

Estos cuatro enlaces determinan para el carbono la posición central de un tetraedro regular, en cuyos vértices se sitúan los átomos

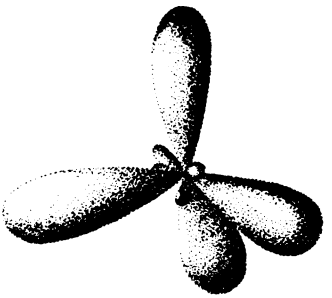


FIG. 20-1. Enlaces del carbono.

o grupos atómicos unidos al carbono, cuyos enlaces forman entre sí ángulos de 109° 28'.

La gran abundancia de compuestos del carbono tiene una justificación importante en su capacidad para unirse consigo mismo, propiedad que le faculta para formar largas cadenas cuya estructura principal está formada por átomos de carbono unidos entre sí.

Por otra parte, la unión interatómica del carbono puede realizarse por medio de enlaces *simples, dobles* o *triples.* Las técnicas modernas de espectroscopia y rayos X han permitido determinar con un error muy pequeño las longitudes que separan los átomos en las moléculas covalentes, y así se han hallado las distancias entre los núcleos de carbono según el tipo de enlace que los una. Estos resultados se indican en la tabla 20-I.

TABLA 20 - I

Distancias interatómicas en los enlaces del carbono

ENLACE	Distancia interatómica (en Å)
C—C	1,54
C=C	1,33
C≡C	1,24
C=O	1,43
C—O	1,24

En el diamante, la longitud del enlace C—C es de 1,54 Å y, prácticamente ésta es la distancia entre átomos en el carbono tetraédrico. Se llama *radio covalente* del carbono a la mitad de la mencionada distancia.

Moléculas de los compuestos de carbono.

Las cadenas carbonadas que se producen por la unión de un número indefinido de átomos de carbono no se disponen linealmente, sino que adoptan diversos ángulos en el espacio, es decir, adoptan la forma de cadenas zigzagueantes (Fig. 20-2). Han podido determinar-

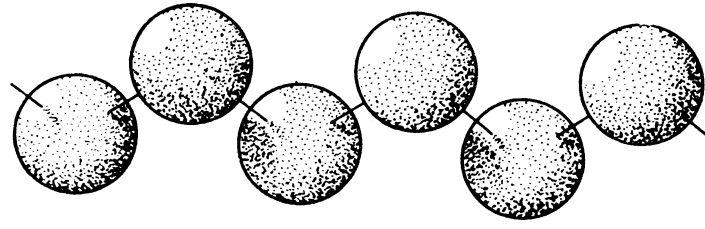


FIG. 20-2. Cadena lineal de carbono.

se estos ángulos y así, por ejemplo, el enlace C—C—C (Fig. 20-3) adopta un ángulo de aproximadamente 111° 30′, y el C=C—C (figura 20-4) de 124° 20′.

La verdadera representación de los modelos moleculares se reali-

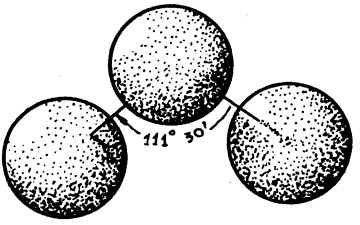


FIG. 20-3. Enlace C—C—C.

za utilizando esferas, que representan los átomos, unidas con las distancias y ángulos reales. En la molécula de metano (Fig. 20-5) los

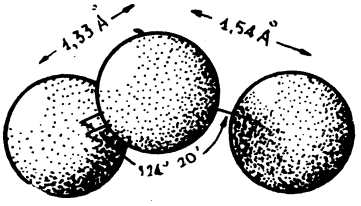


FIG. 20-4. Enlace C—C—C.

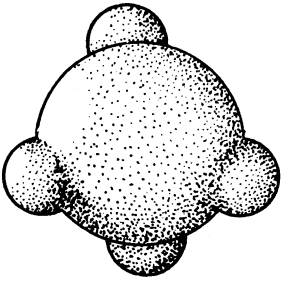


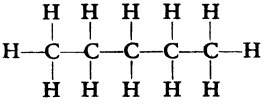
FIG. 20-5. Molécula de metano.

cuatro hidrógenos ocupan las posiciones equivalentes a los vértices de un tetraedro cuyo centro coincide con el del átomo del carbono.

Tipos de fórmulas utilizadas en la Química del carbono.

En la práctica, y por su mayor simplicidad, se representan los compuestos orgánicos en el plano. Se adoptan tres tipos de fórmulas moleculares:

a) *Fórmulas desarrolladas.* En ellas se expresan la totalidad de los enlaces del carbono y de los demás elementos que puedan intervenir. La fórmula desarrollada del pentano normal es:



b) *Fórmulas semidesarrolladas.* Sólo se hacen constar en ellas los enlaces entre carbonos agrupándose los demás átomos. El mismo pentano, en fórmula semidesarrollada, se escribe de la siguiente forma:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

c) *Fórmulas empíricas o experimentales.* Indican únicamente la clase y número de átomos que intervienen en una molécula determinada. De esta forma el pentano viene representado por la fórmula C_5H_{12}.

Concepto de función.

En el estudio de la Química del carbono es necesaria una gran sistematización, pues comprende más de un millón de compuestos cuya distribución en grupos debe hacerse cuidadosamente.

La mayoría de los compuestos orgánicos contienen en su molécula un elemento o grupo característico *(grupo funcional)* que les confiere una serie de propiedades comunes. Este conjunto de compuestos recibe el nombre de *función.* En la tabla 20-II se mencionan las principales funciones, así como las características más sobresalientes de su nomenclatura y composición.

Cada una de las funciones agrupa una gran cantidad de compuestos, cuyas cadenas varían en el número de carbonos.

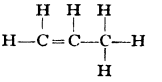
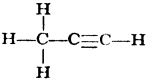
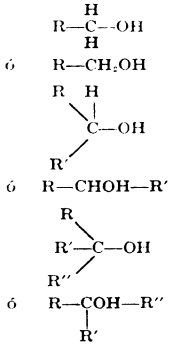
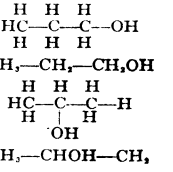
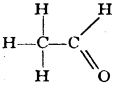
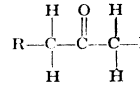
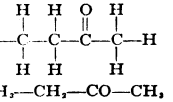
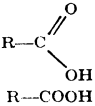
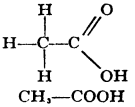
Series homólogas.

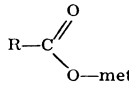
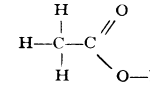
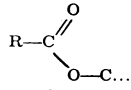
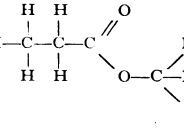
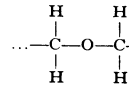
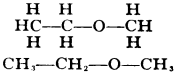
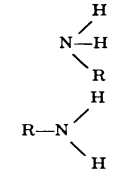
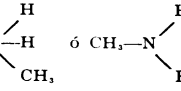
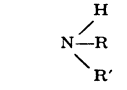
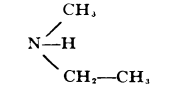
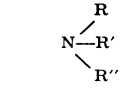
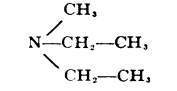
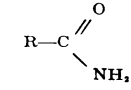
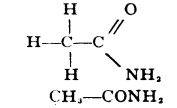
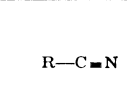
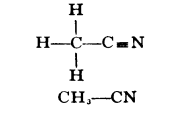
Una serie homóloga es un conjunto de compuestos que poseen el mismo grupo funcional, con una gran cantidad de propiedades comunes. Cada compuesto se diferencia del siguiente en que su cadena posee un carbono menos.

Dentro de una serie homóloga, algunas propiedades varían de unos compuestos a otros. Las propiedades físicas son las más afectadas por esta variación, puesto que éstas se ven mucho más influidas que las químicas por la magnitud de la cadena. Sin embargo, el conjunto de propiedades comunes es suficiente para definir perfectamente cada compuesto dentro de su serie homóloga correspondiente.

TABLA 20 - II

Grupos funcionales

Grupo funcional	Nombre de la función	Sufijos característicos		Nombre del ejemplo
R—C=C—R′	Hidrocarburo etilénico (de doble enlace)	...ENO	 ó $CH_2=CH—CH_3$	Prop*eno*
R—C≡C—R′	Hidrocarburo acetilénico (de triple enlace)	...INO	 ó $CH_3—C\equiv CH$	Prop*ino*
	Alcohol { Primario / Secundario / Terciario	...OL		Propan*ol* - 1 (primario) Propan*ol* - 2 (secundario)
ó R—CHO	Aldehído	...AL	 ó $CH_3—CHO$	Etan*al*
 ó R—CO—R′	Cetona	...ONA	 ó $CH_3—CH_2—CO—CH_3$	Butan*ona*
 ó R—COOH	Acido	...OICO	 ó $CH_3—COOH$	Etan*oico*

Grupo funcional	Nombre de la función	Sufijos característicos	EJEMPLO	Nombre del ejemplo
 ó R—COO—metal	Sal	...OATO de...	 ó CH_3—COOK	Etano*ato* de potasio
 ó R—COO—R′	Ester	...OATO de ...ILO		Propano*ato* de Met*ilo*
 ó R—O—R′	Eter-óxido	...ANO —oxi— ...ANO	 0 CH_3—CH_2—O—CH_3	Et*ano*-ox*i*me-t*ano*
 ó	Amina primaria ...	...IL— AMINA		Metilam*ina*
	Amina secundaria...	...IL—...IL— AMINA		Met*il*-et*il*-am*ina*
	Amina terciaria ...	...IL-...IL-...IL- AMINA		Met*il* diet*il*-am*ina*
	Amida	...AMIDA	 ó CH_3—$CONH_2$	Etano*amida* o Etan*amida*
	Nitrilo	...NITRILO	 ó CH_3—CN	Etano-nitr*ilo*

NOTA. Las «R» representan radicales alquílicos, iguales o diferentes.

Bases de la nomenclatura en Química orgánica.

Toda la complejidad y el enorme número de compuestos orgánicos conocido obliga a racionalizar la forma de nombrarlos, que resulta ser totalmente distinta a la usada para las sustancias inorgánicas. En un principio, se adoptaron nombres referentes al origen o a la utilidad de cada compuesto, como, por ejemplo, el ácido acético, cuyo nombre procede de la palabra acetum (vinagre). El constante aumento en el número de sustancias conocidas, debido fundamentalmente a la investigación, hizo necesario adoptar acuerdos tendentes a simplificar la nomenclatura, constituyéndose en 1892 la I. U. C. (International Union of Chemistry), cuyo comité se reúne con gran frecuencia estableciendo una serie de normas de nomenclatura, cuyos principales fundamentos se exponen a continuación.

La nomenclatura oficial se basa a grandes rasgos en considerar como fundamental, en un cuerpo orgánico, la serie de carbonos que forman la cadena principal del compuesto. Según el número de estos carbonos se adoptan prefijos, que se mantienen para todos aquellos compuestos de igual cadena, aun cuando pertenezcan a funciones distintas:

Un	cuerpo cuya cadena posee	un	átomo de carbono	lleva el prefijo	met.
	—	dos	—		et.
	—	tres	—		prop.
	—	cuatro	—		but.
	—	cinco	—		pent.
	—	seis	—		ex.
	—	siete	—		hept.
	—	ocho	—		oct.
	—	nueve	—		non
	—	diez	—		dec.

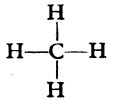
Estos prefijos anteceden a otras sílabas determinadas que dependen de la función o funciones contenidas en el compuesto.

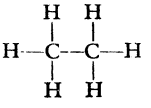
Clases de cadenas.

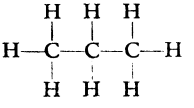
Las cadenas pueden ser abiertas o cerradas. En las primeras los carbonos extremos están libres, mientras que en las cerradas ambos

carbonos se unen entre sí formando un aro o círculo. Según el mismo criterio se denominan respectivamente *lineales* o *normales* y *ramificadas.*

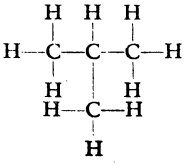
La primera función, de la cual surgen todas las demás mediante adecuadas sustituciones, es la de los hidrocarburos saturados, compuestos que, como su nombre indica, están formados exclusivamente por hidrógeno y carbono. En los hidrocarburos el carbono satura parte de sus valencias consigo mismo, rellenándose después las que queden libres por medio de hidrógenos. Así, por ejemplo:


metano


etano


propano

cuyas cadenas son lineales, y:


metil-propano

de entre los de cadena ramificada.

Un *radical orgánico* es una molécula que ha perdido un hidrógeno y que, por tanto, tiene una valencia libre. Los radicales se nombran haciendo terminar en *il* o *ilo* la palabra que indica la molécula completa.

Actualmente se ha extendido mucho el uso del *sistema derivado,* especialmente para los compuestos de cadenas cortas. En esencia este sistema se basa en considerar a cada compuesto como *derivado* del primero de los de su serie homóloga. Los hidrocarburos saturados, según este sistema, se consideran derivados del metano de forma que, por ejemplo, el propano recibe el nombre de dimetil-metano. En la tabla 20-III se resumen los principales radicales usados en la formulación del sistema derivado.

TABLA 20 - III

Nomenclatura en el sistema derivado

FORMULA	Nombre	OBSERVACIONES
CH_3-	Metilo	
$CH_3-CH_2-CH_2-$	n-Propilo	n- quiere decir normal
$(CH_3)_2CH-$	Isopropilo	ISOmero del propilo
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	n-Butilo	Butilo normal
$(CH_3)_2CH-CH_2-$	Isobutilo	ISOmero del butilo
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	Sec-butilo	La valencia libre está en un carbono SECundario
$(CH_3)_3C-$	Terc-butilo	La valencia libre está en un carbono TERciario
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	n-pentilo	Pentilo normal
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-$	Isopentilo	ISOmero del pentilo.
$-C(R)-OH$	Carbinol	
$R'-C(R'')-C(=O)-H$	R, R', R'' acetaldehído	
$R'-C(R'')-C(=O)-OH$	ácido R, R', R'' acético	

Las reacciones en Química orgánica.

Para poder comprender el mecanismo de gran parte de las reacciones que tienen lugar entre los compuestos del carbono estudiados en la Química orgánica, es necesario conocer en qué forma se comportan los átomos y grupos atómicos.

En toda reacción química hay cambios de estructura, debidos a la rotura de algunos enlaces que originan la aparición de átomos, iones, radicales, etc., entre los cuales se crean nuevas uniones.

En Química orgánica, el enlace casi universal es el homopolar o covalente. La ruptura de dicho enlace puede producirse de dos formas:

a) *Ruptura heteropolar.* Uno de los dos átomos que comparten el par electrónico lo captura por completo, quedando cargado negativamente, mientras que el otro lo pierde y se carga positivamente.

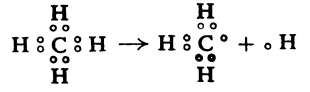
Por ejemplo, el enlace Cl : H está muy polarizado, debido a la mucho mayor electronegatividad del cloro. La ruptura del enlace produce la aparición de los iones Cl^- y H^+.

b) *Ruptura homopolar.* Cada uno de los átomos capta uno de los electrones del par, quedando ambos sin carga eléctrica.

Esta ruptura es tanto más fácil cuanto menor sea la polaridad del enlace, es decir, cuanto menor sea la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos.

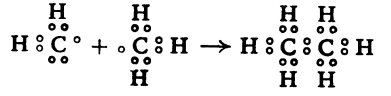
Existen compuestos orgánicos que no presentan, o presentan muy poca polaridad. Por ejemplo, en los hidrocarburos la ruptura es habitualmente homopolar, y las uniones subsiguientes producen enlaces no polarizados.

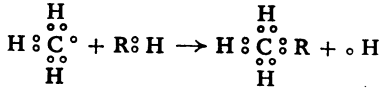
En el metano, la ruptura origina un radical metilo más un átomo de hidrógeno:



Este radical, así como todos sus semejantes, es muy inestable, por poseer sólo tres enlaces, y tiende fuertemente a adquirir la tetravalencia mediante su unión a otro átomo o radical, a cuyo objeto pue-

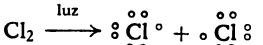
de llegar a destruir otras moléculas para saturar su cuarta valencia:

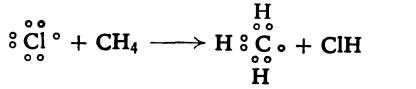


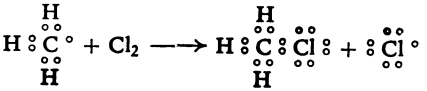


En el último caso descrito, queda libre el radical R_1, el cual a su vez tenderá a romper otra molécula para recuperar la estabilidad, apareciendo una reacción en cadena.

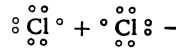
Una reacción en cadena, similar a la obtención fotoquímica del cloruro de hidrógeno (Cap. X), tiene lugar entre el cloro y el metano, según el siguiente esquema:

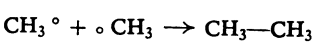


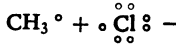




y también, como pasos secundarios:







En general, los radicales tienen muy corta duración, debido a su inestabilidad, pero en ocasiones la vida de un radical es larga, e incluso aparecen casos de equilibrio entre dos radicales y la molécula que resulta de su unión.

CAPITULO XXI

ISOMERIA

Recibe el nombre de *isomería* un fenómeno muy frecuente en la Química orgánica, consistente en que dos o más cuerpos cuya fórmula empírica es exactamente la misma, presentan propiedades diferentes. Esta diferencia de propiedades generalmente es muy ligera, pero en ocasiones se acentúa considerablemente. Se llama *isómeros* a los compuestos en los cuales aparece el fenómeno de la isomería.

Es lógico pensar que dos compuestos isómeros son distintos; sin embargo, al tener comunes sus fórmulas, sus pesos moleculares y gran parte de las propiedades, las diferencias existentes tienen que estar originadas por una distinta forma de unión de los átomos, dentro de la molécula, es decir, han de ser compuestos de igual fórmula empírica, pero distinta fórmula desarrollada.

Existen varios tipos de isomería cuya clasificación aparece en la tabla 21-I.

TABLA 21 - I

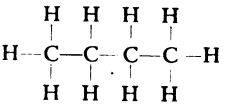
Tipos de isomería

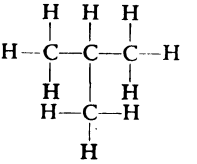
- Isomería
  - Plana
    - de cadena
    - de posición
    - de función
  - Estereoisomería
    - Geométrica o cis-trans
    - Isomería óptica

Isomería de cadena.

Esta isomería se caracteriza porque sus isómeros se diferencian en la distinta posición de los átomos de carbono que forman la ca-

dena. Son isómeros de cadena:


butano


metil-propano

Ambos cuerpos responden a la fórmula empírica C_4H_{10}, pero puede apreciarse claramente cómo sus moléculas son distintas, al serlo la distinta ordenación de la cadena.

Presentan isomería de cadena todos los compuestos de más de cuatro átomos de carbono. La tabla 21-II expresa el número de isómeros de cadena de algunos hidrocarburos saturados.

TABLA 21 - II

Isómeros de algunos hidrocarburos

NOMBRE	Número de carbonos	Número de isómeros
Metano	1	1
Etano	2	1
Propano	3	1
Butano	4	2
Pentano	5	3
Hexano	6	5
Heptano	7	9
Octano	8	18
Nonano	9	35
Decano	10	75
Eicosano	20	366 319
Triacontano	30	4 000 millones

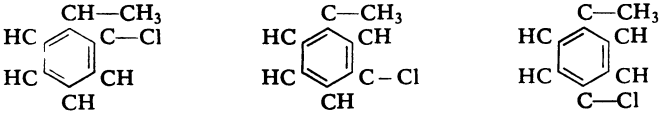
Los isómeros de cadena se diferencian principalmente en las propiedades físicas, sin embargo, también se aprecian diferencias en las químicas, debidas a la distinta reactividad de los carbonos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios. El número de isómeros crece enormemente conforme aumenta el número de átomos de carbono de la cadena, calculándose en cuatro mil millones el número de isómeros del hidrocarburo saturado de treinta átomos de carbono.

Isomería de posición.

Este tipo de isomería aparece cuando la causa que diferencia los isómeros reside en la distinta colocación de alguno de los sustituyentes del hidrógeno. El cloro-butano presenta dos isómeros de posición, según que el cloro sature una valencia de un carbono primario o de un carbono secundario, resultando el cloro-butano-1 o el cloro-butano-2, respectivamente. Son, asimismo, isómeros de posición el propanol-1 y el propanol-2:

$$CH_3—CH_2—CH_2OH \qquad CH_3—CHOH—CH_3$$

Es también digna de mención, por su gran importancia, la isomería que aparece en algunos compuestos de cadena cerrada, y muy especialmente en los derivados bisustituidos del benceno, de los que, en cada caso, aparecen tres isómeros, que se nombran según la posición de los dos sustituyentes. En el caso de metil-cloro-benceno:



aparecen los tres isómeros, que se nombran respectivamente orto, meta y para-metil-cloro-benceno.

Isomería de función.

Esta isomería puede a veces confundirse con la de posición, pues resulta también de una distinta *posición* de los átomos sustituyentes del carbono. Sin embargo, en este caso se produce además un cambio de función. El grupo carbonilo $—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\diagdown$ puede dar lugar a un aldehído o una cetona, funciones diferentes, pero cuya fórmula empírica es exacta a igualdad de carbonos. El propanal y la propanona son isómeros de función, pues su fórmula empírica es C_3H_6O, y sus fórmulas desarrolladas:

$$CH_3—CH_2—CHO \qquad CH_3—CO—CH_3$$

En esta clase de isomería, las diferencias son verdaderamente considerables, precisamente por tratarse de funciones distintas.

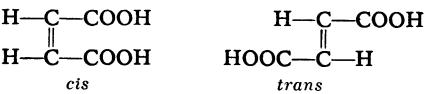
Estereoisomería.

Es frecuente que cuerpos con igual fórmula, no ya empírica, sino desarrollada, se presenten en dos o más variedades isómeras. No explicándose la diferencia de una manera tan sencilla como en los casos anteriores, es preciso considerar las fórmulas espacialmente, como están constituidas en la realidad, puesto que las fórmulas planas no son capaces de resolver el problema.

El carbono puede considerarse espacialmente mediante un tetraedro regular, cuyos cuatro vértices representan las cuatro valencias, y cuyo centro está ocupado por el átomo propiamente dicho.

La estereoisomería puede dividirse en dos tipos principales: isomería geométrica o *cis-trans* e isomería óptica.

Isomería cis-trans. El ácido buteno-2-dioico, cuya fórmula plana es HOOC—CH=CH—COOH, posee un doble enlace, por lo que espacialmente viene representado por dos tetraedros unidos por una arista, y esquemáticamente puede escribirse de dos formas distintas:

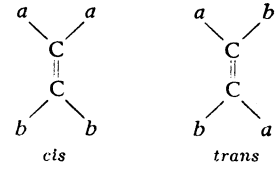


Estas dos fórmulas, consideradas en un plano, pueden parecer iguales, ya que un giro de 180 grados aplicado al carbono inferior hace que las fórmulas sean superponibles. Sin embargo, este hipotético giro no puede ser realizado, ya que la unión de dos tetraedros por una arista no lo permite. La isomería radica, pues, en la pequeña diferencia de fórmulas que resulta al no ser éstas superponibles (Fig. 21-1, *b*).

Es evidente que en la forma *cis* los dos sustituyentes están mucho más próximos que en la *trans*. De hecho, la forma *cis* (ácido maleico) pierde agua con gran facilidad, al estar próximos los dos grupos COOH. Sin embargo, en la forma *trans* (ácido fumárico) en ningún caso puede producirse esta pérdida.

En general, el compuesto *trans* tiene punto de fusión ligeramente superior al del compuesto *cis*.

De una manera esquemática, la isomería *cis-trans* se puede representar de la forma siguiente:



siempre que *a* sea distinto de *b* existirán estos dos estereoisómeros.

La forma *trans* se diferencia de la *cis* en que sus compuestos po-

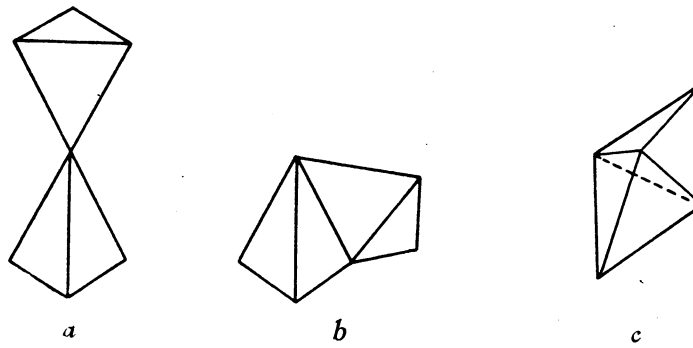


FIG. 21-1. *a)* Tetraedros unidos por un vértice (enlace simple). *b)* Tetraedros unidos por una arista (enlace doble). *c)* Tetraedros unidos por una cara (enlace triple).

seen, en general, mayor volumen molecular, menor densidad, más alto punto de fusión, estabilidad relativamente alta y momento dipolar nulo.

Entre los compuestos que poseen este tipo de isomería se encuentran el ácido oleico y numerosos compuestos cíclicos.

Asimetría molecular; isomería óptica. Los compuestos que presentan este tipo de isomería tienen iguales todas sus propiedades físicas y químicas, diferenciándose únicamente en su comportamiento al ser atravesados por la luz polarizada. Uno de los isómeros desvía el plano de polarización de la luz hacia la derecha y el otro hacia la izquierda, por lo que reciben, respectivamente, los nombres de *dextrógiro* y *levógiro.*

La isomería óptica tiene lugar siempre que en la molécula existe algún carbono unido a cuatro sustituyentes distintos, fenómeno que se denomina *asimetría molecular,* y *asimétricos* a los carbonos en los que se produce este hecho.

El propanol-2-oico (ácido láctico) se forma de una manera natural por la fermentación de la lactosa, causada por el bacilo *acidi lactii* sobre la leche. En los músculos, y en caso de gran actividad muscu-

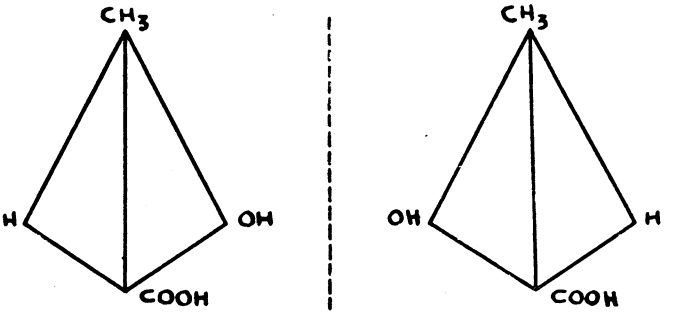
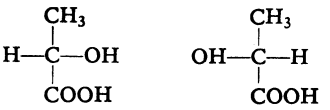


FIG. 21-2. Isómeros del ácido láctico.

lar, se ha encontrado un compuesto de la misma fórmula y propiedades, pero que, sometido a la acción de la luz polarizada, desvía el plano de polarización hacia la derecha, mientras que el procedente de la fermentación de la leche es ópticamente inactivo.

El ácido láctico, sea cual fuere su procedencia, posee asimetría molecular, ya que su carbono central es asimétrico, al ser distintos sus cuatro sustituyentes. Puede, por tanto, existir en dos formas (figura 21-2), que de una manera esquemática se pueden representar en el plano:



Obsérvese que ambas figuras son entre sí simétricas, pero no superponibles, como ocurre a un objeto y su imagen en un espejo plano, o a la mano derecha y la mano izquierda. Queda bien patente la importancia de la representación espacial, pues en el esquema plano, mediante un giro de 180 grados, las dos formas son idénticas.

Se llama *forma racémica* a una mezcla equimolecular de los isómeros dextro y levo. Esta forma es inactiva ópticamente, pues la acción del isómero dextro, desviando el plano de polarización a la derecha, es contrarrestada por la que produce el levo hacia la izquierda, resultando una desviación nula. Siempre que en una molécula hay un carbono asimétrico existen los dos isómeros citados y la forma racémica, que propiamente no es un isómero al estar formado a expensas de los otros dos.

Cuando dentro de la misma molécula hay dos o más carbonos asimétricos aumenta el número de isómeros, que viene dado en general por la fórmula 2^{n-1}, siendo n el número de carbonos asimétricos existentes en la molécula.

En el cuarzo y otros cristales asimétricos se ha encontrado la propiedad de desviar el plano de polarización de la luz, pero sólo en el estado sólido, perdiendo dicha propiedad al fundirse o disolverse. Por el contrario, en los compuestos orgánicos con asimetría molecu-

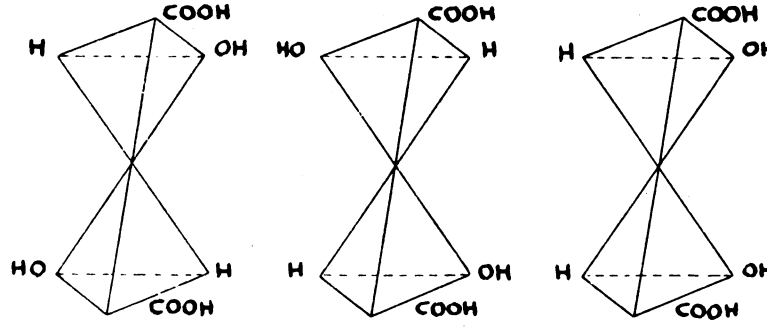
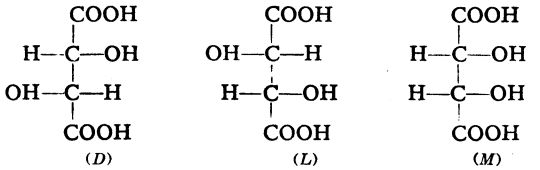


FIG. 21-3. Disposición espacial de los isómeros del ácido tartárico.

lar, la facultad de desviar el plano de polarización de la luz permanece en sus disoluciones, en estado líquido y aun gaseoso, lo cual demuestra que es una propiedad de las moléculas y no del estado en que se encuentren.

El butano-diol-dioico (ácido tartárico), de fórmula COOH-CHOH-CHOH-COOH, posee dos carbonos asimétricos. Su representación espacial aparece en la figura 21-3. Representando la molécula en un es-

quema plano se observa que son tres las posibles colocaciones:



La forma (*D*) representa el isómero dextrógiro y la (*L*) el levógiro. Aparece una nueva forma (*M*) llamada *mesoforma,* que, atendiendo a la disposición de los sustituyentes del carbono 2, debería ser dextro, y levo por lo que respecta al carbono 3, razón por la cual esta forma es inactiva por compensación interna, constituyendo un caso especial de forma racémica. Al igual que en el ácido láctico y en el resto de los compuestos asimétricos, en el ácido tartárico existe la forma propiamente racémica, mezcla equimolecular de los isómeros dextro y levo.

El conocimiento de la isomería óptica es muy importante en la determinación de estructuras de compuestos orgánicos. El ácido cítrico (metiloico-pentanol-dioico) puede escribirse de varias formas; sin embargo, este compuesto es ópticamente inactivo, por lo que las posibilidades quedan reducidas a una sola, ya que únicamente si los grupos metiloico y alcohólico se sitúan en el carbono 3, el compuesto no es asimétrico, como indica la falta de actividad óptica.

Los isómeros ópticos se caracterizan por una constante denominada *poder rotatorio específico,* que se define por la desviación que sufre el plano de polarización al atravesar la luz polarizada una disolución que contenga un gramo de sustancia por centímetro cúbico de disolución, en un recipiente de 1 dm de longitud.

Cuando hay más de dos carbonos asimétricos la complicación aumenta enormemente, originando los llamados *diasteroisómeros,* cuyo estudio cae fuera de la extensión de esta obra.

Tautomería.

Es un fenómeno distinto de la isomería, pero conviene realizar una breve descripción de sus características, por la facilidad de confundir ambos fenómenos.

Experimentalmente se ha comprobado que el etenol o alcohol vi-

nílico (CH_2=CHOH), no puede existir como sustancia independiente. Este compuesto tiene la misma fórmula empírica, C_2H_4O, que el etanal, por lo que hubo que admitir la existencia de un equilibrio entre las dos formas:

$$CH_2{=}CHOH \leftrightarrow CH_3{-}CHO$$

Este equilibrio favorece a la forma aldehídica. Recibe el nombre de *equilibrio tautómero.*

El mismo fenómeno aparece en otros aldehídos cuyas moléculas se encuentran en equilibrio con los correspondientes alcoholes etilénicos, por lo que esta forma es llamada *forma enólica.* En general el equilibrio tautómero de los aldehídos es el siguiente:

$$R{-}CH_2{-}CHO \leftrightarrow R{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}C{-}OH$$

En las cetonas también se da la tautomería:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 \leftrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

El fundamento de la tautomería en aldehídos y cetonas estriba en la fuerte polaridad del grupo >C=O:

$$>C{=}O \leftrightarrow >\overset{+}{C}{-}\overset{-}{O}$$

que trae como consecuencia la protonización del hidrógeno del carbono α (carbono contiguo) y su consiguiente atracción por parte del oxígeno, constituyendo la forma enólica, que permanece en equilibrio.

En los equilibrios tautómeros un cuerpo se comporta como si estuviera constituido de dos o más formas (*tauto* = misma, *meros* = parte).

La diferencia fundamental entre la isomería y la tautomería consiste en que los isómeros son dos cuerpos distintos, mientras que el equilibrio tautómero lo produce una misma sustancia que se comporta de formas distintas.

CAPITULO XXII

HIDROCARBUROS

La Química orgánica se divide para su estudio en dos grandes grupos o series:

a) Serie acíclica, alifática o grasa, formada por compuestos de cadena abierta.

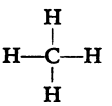
b) Serie cíclica o aromática, formada por cuerpos de cadena cerrada.

Los primeros se llaman grasos por tener aspecto parecido a las grasas, y los segundos aromáticos, porque poseen olor agradable. Esta separación no es rigurosa, ya que existen compuestos aromáticos de aspecto oleaginoso y compuestos grasos que poseen olor.

Hidrocarburos saturados.

Constituyen la primera de las series homólogas y reciben el nombre de saturados, porque no pueden adicionar hidrógeno.

El primer representante de la serie es el metano, en cuya fórmula desarrollada:



se aprecia claramente que todas las valencias del carbono están saturadas con hidrógeno, por lo que no pueden adicionar nuevas cantidades de este elemento.

Es un gas llamado *gas de los pantanos* o *gas grisú,* y se encuentra en la Naturaleza en algunas emanaciones subterráneas.

Obtención.

a) Por síntesis directa, haciendo pasar hidrógeno sobre carbono.

a temperatura elevada y en presencia de níquel finamente dividido, como catalizador:

$$2H_2+C \rightleftharpoons CH_4$$

b) Por acción directa del hidrógeno sobre el monóxido de carbono, reacción que está también catalizada por el níquel finamente dividido:

$$3H_2+CO \rightleftharpoons CH_4+H_2O$$

c) Por reacción entre el carburo de aluminio y el agua:

$$C_3Al_4+12H_2O \rightleftharpoons 3CH_4+4Al(OH)_3$$

En la Química orgánica son muchas las reacciones catalizadas por el níquel. SABATIER y SENDERENS introdujeron este catalizador en las reacciones orgánicas.

Métodos generales de obtención de hidrocarburos saturados.

a) Hidrogenación:

$$R-X+2H \rightarrow R-H+XH$$

donde X representa el átomo de un halógeno.

El hidrógeno utilizado debe presentarse en estado atómico (naciente) por su mayor actividad. Es conveniente provocar la reacción en presencia de catalizadores metálicos, particularmente el níquel finamente dividido, cuyo uso fue introducido por Sabatier y Senderens para todas las reacciones orgánicas de hidrogenación que, por este motivo, se conocen con sus nombres.

Otras reacciones de hidrogenación que conducen a la obtención de hidrocarburos saturados son las que tienen lugar con alcoholes y con hidrocarburos etilénicos:

$$R—OH+2H \rightarrow R—H+H_2O$$
$$R—CH=CH—R_1+2H \rightarrow R—CH_2—CH_2—R_1$$

b) Síntesis de Wurtz.

Mediante esta síntesis pueden obtenerse hidrocarburos de cadena larga a partir de otros más cortos, pudiendo realizarse incluso partiendo del metano. La reacción tiene lugar tratando derivados halogenados con polvo de sodio:

$$\begin{matrix} R—X & Na \\ + & \\ R—X & Na \end{matrix} \rightarrow 2XNa+R—R$$

el sodio se une con el halógeno dando el haluro correspondiente, y dejando libre los dos radicales, que se enlazan originando un hidrocarburo de doble número de carbonos.

Esta reacción puede realizarse con derivados halogenados diferentes:

$$\begin{matrix} R—X & Na \\ + & \\ R_1—X & Na \end{matrix} \longrightarrow 2XNa + R—R_1$$

pero entonces se obtiene una mezcla de hidrocarburos, pues además de la reacción principal, transcurren otras secundarias que llevan a la formación de R—R y $R_1—R_1$.

Este proceso general de obtención de cadenas largas a partir de otras más cortas se denomina *alquilación* o *alcohilación.*

c) Obtención a partir de los compuestos órgano-metálicos.

En estos compuestos, un metal, particularmente el magnesio, está unido a un radical y a un halógeno:

$$R—Mg—X$$

Tratados con un derivado halogenado dan hidrocarburos de cadena más larga, por lo que constituyen otro método de alquilación:

$$R—Mg—X + R—X \longrightarrow R—R + X_2Mg$$

Si se los trata con agua producen hidrocarburos de igual número de átomos de carbono que R:

$$R—Mg—X + H_2O \longrightarrow R—H + X—Mg—OH$$

Propiedades. Los hidrocarburos saturados reciben el nombre general de alcanos.

El único tipo de isomería posible es la isomería de cadena. Así, por ejemplo, el pentano presenta tres isómeros:

$$\overset{(1)}{CH_3}—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

pentano

$$CH_3—\overset{(3)}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}}—\overset{(2)}{CH_2}—CH_3$$

metil-butano

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}—CH_3$$

tetrametil-metano
o dimetil-propano

En los hidrocarburos se aprecia claramente la diferencia que existe en los carbonos dentro de una misma cadena. En el pentano, el carbono [1] es primario, pues solamente está unido a otro carbono. El carbono [2] del metil-butano es secundario, al estar unido a otros dos, mientras que el [3] es terciario, pues va unido a tres carbonos diferentes. En el dimetil-propano, el carbono central es cuaternario, ya que sus cuatro valencias están saturadas por otros tantos átomos de carbono.

Los cuatro primeros términos de la serie son gaseosos, líquidos hasta el término de quince átomos de carbono y sólidos a partir de éste.

Como es típico en todas las series homólogas, los puntos de fusión y ebullición aumentan a medida que lo hace el número de átomos de carbono. Sin embargo, en el punto de fusión se da la circunstancia de que, a igualdad de átomos de carbono, un isómero lineal funde a menor temperatura que otro de cadena ramificada.

La propiedad química más destacada es su inercia a la reacción, razón por la que reciben también el nombre de *parafinas*. No adicionan hidrógeno ni ningún otro elemento o compuesto, pues las valencias del carbono se encuentran todas saturadas.

Las únicas reacciones posibles, en los hidrocarburos saturados, son las de *sustitución* del hidrógeno por otras sustancias, especialmente por halógenos:

$$CH_3—CH_3 + Cl_2 \Longleftrightarrow CH_3—CH_2Cl + ClH$$

Estas reacciones se aceleran en presencia de la luz, calor o catalizadores, y la halogenación puede afectar a más de un hidrógeno, llegándose en ocasiones a una total sustitución del hidrógeno.

A grandes presiones y temperaturas elevadas, los hidrocarburos reaccionan con los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, originando respectivamente *nitroderivados* y *derivados sulfonados*:

$$R—CH_3 + NO_3H \Longleftrightarrow R—CH_2—NO_2 + H_2O$$
$$R—CH_3 + SO_4H_2 \Longleftrightarrow R—CH_2—SO_3H + H_2O$$

Los hidrocarburos saturados, de cadena lineal, producen isómeros de cadena ramificada, cuando se los somete a altas temperaturas y se utiliza alúmina como catalizador. Este tipo de reacciones tiene gran importancia industrial, especialmente en la producción de gasolinas.

Es también de gran importancia la reacción llamada *cracking:* Las cadenas lineales de hidrocarburos saturados se rompen y transforman en otras, de doble enlace, cuando se los somete a gran presión y temperatura:

$$CH_3—CH_2—CH_3 \Longleftrightarrow CH_3—CH{=}CH_2+H_2$$
$$CH_3—CH_2—CH_3 \Longleftrightarrow CH_2{=}CH_2+CH_4$$

Estas reacciones se utilizan para transformar los hidrocarburos de cadenas largas, procedentes del petróleo, en otros de menor número de carbonos, empleados como combustibles.

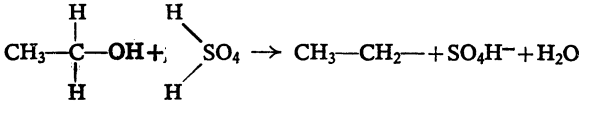
Hidrocarburos no saturados.

Se caracterizan por la existencia de dobles o triples enlaces entre átomos de carbono.

Serie etilénica. Está formada por los hidrocarburos en cuya molécula existen dobles enlaces, y su nombre es debido al eteno o etileno, primer elemento de la serie.

Métodos de obtención.

a) Por deshidratación de un alcohol en presencia de ácido sulfúrico concentrado y caliente. La reacción transcurre en dos pasos. El sulfúrico cede un protón:



que se une al grupo OH produciendo la molécula de agua. El ion SO_4H^- capta uno de los hidrógenos del radical, regenerando el ácido sulfúrico y quedando, como producto de la reacción, el hidrocarburo correspondiente.

La deshidratación de alcoholes se realiza con facilidad cuando se encuentran en estado de vapor y actúan catalizadores, como el anhídrido fosfórico o el óxido de aluminio.

Es más fácil deshidratar un alcohol terciario que uno secundario o primario.

b) Por la reacción que se verifica entre un derivado halogenado saturado y disolución alcohólica de potasa:

$$CH_3—CH_2Cl + KOH \Longleftrightarrow CH_2=CH_2 + ClK + H_2O$$

c) Destilando un derivado bihalogenado en dos carbonos contiguos, a través de polvo de cinc:

$$R—CHBr—CHBr—R' + Zn \Longleftrightarrow R—CH=CH—R' + Br_2Zn$$

Esta reacción es muy importante. El doble enlace es relativamente inestable y a lo largo de muchas reacciones desaparece. Cuando es necesario conservar un doble enlace a lo largo de un proceso químico se le "protege": tratando el doble enlace con bromo, lo adiciona y produce un derivado dibromado, a partir del cual, y una vez finalizado el proceso, se regenera el doble enlace destilando sobre cinc.

Propiedades. En los hidrocarburos etilénicos la isomería más frecuente es la de posición, producida por la distinta colocación del doble enlace en compuestos de igual número de átomos de carbono.

Las reacciones más importantes son las de adición, pues el doble enlace desaparece con facilidad por adición de gran número de sustancias, entre las que destacan el hidrógeno, los halógenos y los hidrácidos:

$$R—CH=CH_2 + H_2 \Longleftrightarrow R—CH_2—CH_3$$
$$R—CH=CH_2 + Cl_2 \Longleftrightarrow R—CHCl—CH_2Cl$$
$$R—CH=CH_2 + IH \Longleftrightarrow R—CHI—CH_3$$

Cuando un hidrocarburo etilénico adiciona un hidrácido, el hidrógeno de éste se sitúa con preferencia en el carbono que previamente contenga más hidrógeno, de entre los dos que comparten el doble enlace (regla de Markonikoff).

Es muy interesante la polimerización de estos hidrocarburos, bajo la acción de ciertos catalizadores: Por polimerización del etileno se logra un polímero de fórmula $(C_2H_4)_n$, llamado polietileno, muy utilizado en la industria del plástico. Otro importante caso de polimerización es la que se produce entre dos moléculas de metil-buteno y una de etileno, de la cual resulta el trimetil-2,2,4-pentano (isoctano), muy importante en la obtención de gasolinas antidetonantes.

Un producto de gran importancia en la industria del caucho es el butadieno 1,3. El caucho es un producto natural cuya composición no ha podido ser aún perfectamente determinada; sin embargo, puede

obtenerse caucho artificial polimerizando el butadieno en presencia de sodio.

Serie acetilénica. Está formada por los hidrocarburos que poseen triples enlaces en su molécula. El primer término de la serie es el etino o acetileno, al cual se debe el nombre de la serie homóloga.

Método de obtención. En general, se obtienen principalmente por la reacción de derivados bihalogenados, con disoluciones alcohólicas de sosa o potasa:

$$CH_3—CHBr_2 + 2KOH \Longleftrightarrow CH{\equiv}CH + 2BrK + 2H_2O$$

Propiedades. Son extraordinariamente parecidos a los hidrocarburos etilénicos, si bien sus propiedades de adición y polimerización están más exaltadas, debido a la mayor reactividad del triple enlace.

Acetileno. Es el primero y más importante término de la serie. Por su fácil obtención en frío se le ha utilizado en gran escala como combustible gaseoso. Se obtiene por el simple contacto entre el carburo cálcico y el agua:

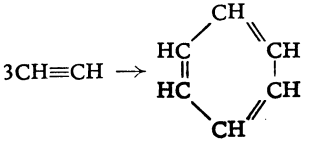
$$C_2Ca + 2H_2O \Longleftrightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

El carburo cálcico necesario para esta reacción se obtiene en hornos eléctricos, a partir de carbón de coque y óxido cálcico.

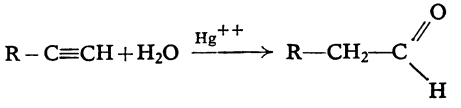
Es un gas muy combustible, que forma mezcla explosiva con el aire y que, incluso, puede explotar por compresión.

Se utiliza en el soplete oxi-acetilénico, que suple en muchos casos al oxhídrico por su mayor economía y fácil preparación, pese a la inferior potencia calorífica que desarrolla.

Por polimerización produce benceno:



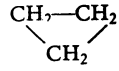
Reacciona con el agua, en presencia de sales mercúricas, obteniéndose aldehído, reacción que producen todos los compuestos de su serie:



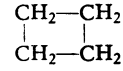
Hidrocarburos aromáticos.

Los hidrocarburos saturados de cadena cerrada se llaman *ciclanos* y puede suponerse que proceden de la unión de los carburos extremos de una cadena lineal.

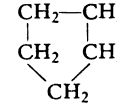
Se nombran anteponiendo la partícula *ciclo* al nombre del hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono. Solamente son conocidos los términos de hasta seis átomos de carbono:



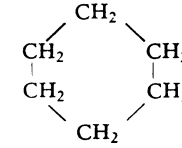
ciclo-propano



ciclo-butano

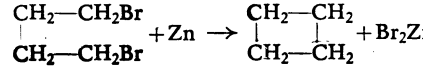


ciclo-pentano

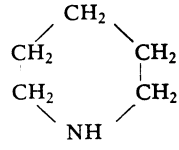


ciclo-hexano

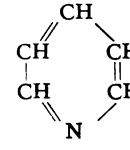
Se obtienen destilando un derivado dibromado en carbonos terminales, sobre polvo de cinc:



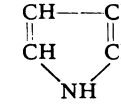
Estos compuestos descritos se llaman *homocíclicos* para diferenciarlos de los *heterocíclicos,* que son aquellos en los que la *ciclación* o cierre de la cadena se realiza por medio de un elemento distinto del carbono:



Piperidina



Piridina



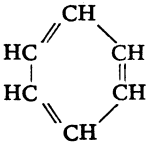
Pirrol

Los hidrocarburos aromáticos propiamente dichos son aquellos que presentan varios dobles enlaces, a pesar de lo cual presentan marcados caracteres de saturación por la gran dificultad que ofrecen aquellos enlaces a su rotura. Esta aparentemente inexplicable resistencia a la saturación de los dobles enlaces se denomina aromaticidad.

Benceno.

Es el término más importante de la serie aromática, y a partir de él se pueden obtener todos los demás términos.

Se le conoce también como ciclo-hexa-trieno y responde a la fórmula empírica C_6H_6. Su fórmula desarrollada debería ser:



pero no produce reacciones de adición, como correspondería a un hidrocarburo ciclo-etilénico.

El estudio de su estructura ha sido muy laborioso y complicado. Dos hechos experimentales limitan las posibilidades que pueden atribuirse para su estructura:

a) Los seis carbonos son equivalentes, puesto que los derivados monosustituidos son todos exactamente iguales, sea cual fuere el carbono en el que se haya producido la sustitución.

b) Cuando se produce una bisustitución solamente aparecen tres isómeros distintos.

De estas consideraciones se desprende que la fórmula ha de ser de cadena cerrada, pues si fuera abierta un carbono terminal y el contiguo serían distintos, dando lugar, al menos, a dos derivados monosustituidos.

La cadena cerrada ha de adoptar la forma hexagonal regular para que los seis carbonos sean equidistantes y equivalentes.

Estas consideraciones y datos experimentales han conducido a una serie de interpretaciones de la fórmula del benceno de entre las cuales las más importantes están representadas en la figura 22-1. La fórmula de Kekulé es la que mejor responde a las propiedades del benceno, exceptuando, quizá, la facilidad con que se obtienen derivados por sustitución.

Las fórmulas de Klaus y Dewar, al suponer un cierto alargamiento entre los enlaces, no se compaginan con la existencia de un solo derivado monosustituido.

La fórmula de Kekulé, hoy admitida por completo, supone la existencia de un equilibrio mesómero entre las dos formas extremas.

En un equilibrio mesómero existe una energía, llamada *energía de resonancia,* que da gran estabilidad a las moléculas. Se mide por la di-

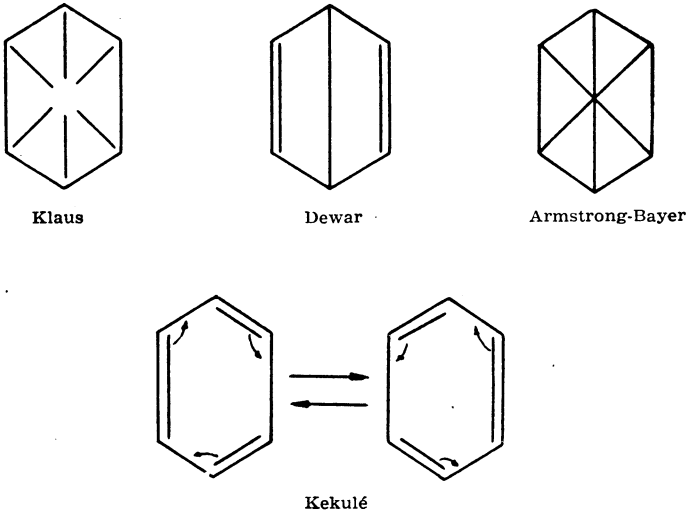


FIG. 22-1. Interpretaciones de la fórmula del benceno.

ferencia existente entre el calor de combustión teórico y el obtenido experimentalmente, diferencia que en el caso del benceno es muy elevada, lo cual explica su gran estabilidad.

El benceno da con facilidad derivados sustituidos. De entre los monosustituidos, el primer término es el metilbenceno, denominado *tolueno.*

De entre los derivados bisustituidos son importantes los tres dimetilbenceno, *orto* (posición 1-2), *meta* (posición 1-3) y *para* (posición 1-4) que se obtienen junto con el benceno en la destilación del alquitrán de hulla, y reciben el nombre común de *xilenos.*

Métodos de obtención.

a) La síntesis de Wurtz es aplicable también a los hidrocarburos aromáticos:

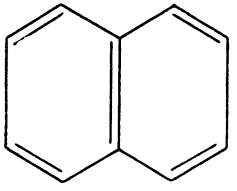
$$C_6H_5—Br + CH_3—CH_2 \cdot Br + 2Na \Longleftrightarrow C_6H_5—CH_2—CH_3 + 2BrNa$$

b) La síntesis de Friedel y Krafts consiste en hacer reaccionar el benceno o cualquiera de sus homólogos con un derivado halogenado en presencia de cloruro de aluminio anhidro como catalizador:

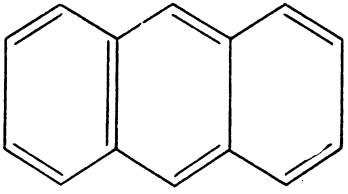
$$C_6H_6 + ClCH_2—CH_3 \Longleftrightarrow C_6H_5—CH_2—CH_3 + ClH$$

Otros hidrocarburos aromáticos se derivan del benceno:

a) Por condensación de núcleos bencénicos. Entre ellos destacan el *naftaleno* y el *antraceno* (Fig. 22-2). El naftaleno puede admitir



Naftaleno



Antraceno

FIG. 22-2. Hidrocarburos aromáticos.

tres formas en resonancia (Fig. 22-3) y el antraceno un gran número de ellas.

Las propiedades de estos compuestos son similares a las del benceno, si bien sus dobles enlaces no son tan marcadamente estables como en éste.

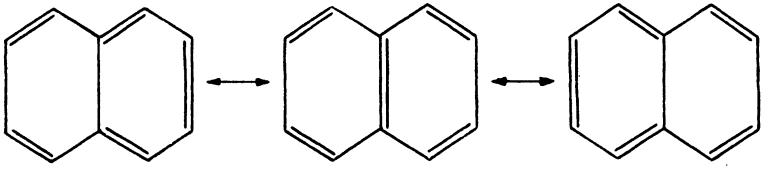


FIG. 22-3. Resonancia en el naftaleno.

b) Por conjugación de núcleos bencénicos. Se llaman *polinucleares*. Destaca entre ellos el *difenilo* (Fig. 22-4).

Tiene propiedades análogas al benceno, pero la conjugación le comunica otras nuevas, pues a la energía de resonancia propia de

cada fenilo, se añade la energía de conjugación, que aumenta la aromaticidad del compuesto.

Propiedades. Ofrecen en general los hidrocarburos aromáticos una gran resistencia a dar derivados de adición. Conviene insistir en

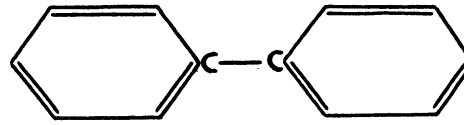
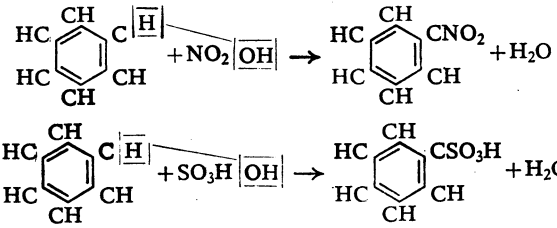


FIG. 22-4. Difenilo.

que esta resistencia se debe a la estabilidad debida a la energía de resonancia.

El benceno reacciona fácilmente con los ácidos nítrico y sulfúrico:



Estas reacciones tienen lugar previa la disociación de los ácidos en iones:

$$NO_3H \rightarrow NO_2^+ + OH^-$$
$$SO_4H_2 \rightarrow SO_3^+ + OH^-$$

Estos iones positivos tienen baja densidad de electrones, por lo que tienden a captarlos y se llaman *reactivos electrófilos,* así como los que presentan alta densidad electrónica se denominan *reactivos nucleófilos.*

El benceno es nucleófilo y cede electrones a los NO_2^+ y SO_3H^+, con lo cual pierde estabilidad, que recupera cediendo un H^+, el cual con el OH^- residual del ácido forma agua.

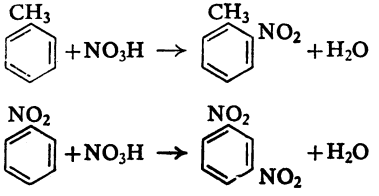
En los casos de bisustitución, el segundo sustituyente puede ocupar cualquiera de los carbonos que ha dejado libres el primero. Aho-

ra bien, la posición que ocupa este segundo sustituyente depende de la naturaleza del primero.

Según su naturaleza, los reactivos se dividen en *activantes* y *deactivantes*. Los primeros desplazan electrones hacia el núcleo, aumentando con ello su densidad electrónica. En este caso la bisustitución se orienta hacia las posiciones *orto* y *para*. Tal ocurre con los grupos $-CH_3$ y OH^-.

Los reactivos deactivantes, como los halógenos y los compuestos con enlaces múltiples, hacen disminuir la densidad electrónica del núcleo, desactivando las posiciones *orto* y *para*, dirigiendo la bisustitución hacia la posición *meta*.

Ejemplos claros los ofrecen el tolueno y el nitrobenceno, en sus respectivas nitraciones:



El grupo $-CH_3$ del tolueno es activante y el grupo nitro se sitúa en posición orto (o para). Por el contrario, el grupo nitro es deactivante y la segunda nitración se dirige a la posición meta.

El comportamiento de los halógenos es excepcional, ya que su presencia conduce a derivados orto y para, a pesar de ser deactivantes. Del clorobenceno, por ejemplo, deriva el orto-cloro-fenol. Este comportamiento se explica por la existencia en el halógeno de pares electrónicos no compartidos que puede ceder, en el ejemplo citado, al oxígeno fenólico.

El benceno puede adicionar halógenos cuando la reacción se cataliza con luz solar o lámpara de vapor de mercurio, llegándose hasta el hexacloro-ciclohexano, que es un gran insecticida.

La hulla y su aprovechamiento.

Como consecuencia de los cataclismos geológicos de la era primaria quedaron sepultadas enormes cantidades de gigantescos árboles,

que durante siglos se han visto sometidos a la acción de grandes presiones y temperaturas considerables, fuera del contacto con la atmósfera, circunstancias que han producido la transformación de la materia orgánica de las plantas en los carbones minerales.

De entre los carbones minerales (antracita, hulla, lignito y turba) es la hulla el que más aplicaciones tiene desde un punto de vista orgánico, prescindiendo de su uso como combustible.

La hulla contiene aproximadamente un 90 por 100 de carbono y pequeñas cantidades de otros muchos compuestos, principalmente orgánicos, que se obtienen de ella por diversos procesos industriales. El más importante de estos procesos es la destilación seca, que permite obtener un gran número de derivados orgánicos, quedando como residuo el carbón de coque, de gran importancia industrial, especialmente en la reducción de óxidos metálicos.

Según su contextura interna y externa, las hullas pueden ser magras y grasas, de llama corta y de llama larga. Para la destilación seca se parte de hullas magras y de llama larga, que se colocan en retortas de material refractario y se calientan a temperaturas comprendidas entre 1 000 y 1 300°.

Por una parte se obtiene un vapor constituido por mezcla de hidrocarburos, óxidos de carbono, vapor de agua, sulfuro de carbono y nieblas de alquitrán, principalmente. Este conjunto se hace pasar a través de un aparato denominado *barrilete,* donde, al disminuir la temperatura, se depositan los alquitranes, el vapor de agua y, en general, todos los gases fácilmente licuables. Posteriormente se lava el gas para separar la naftalina y benzol, productos de gran interés. La mezcla restante se hace pasar a través de sales ferrosas con las cuales el ácido cianhídrico que contiene el gas forma ferrocianuros. Por último se separa el amoniaco haciendo pasar el gas a través de ácido sulfúrico diluido, resultando sulfato amónico que se emplea como abono.

El gas, depurado por los anteriores procesos, es almacenado en gasómetros adecuados de los que parten las tuberías encargadas de la distribución para su consumo en las ciudades. Los principales componentes que aún quedan en el gas son: metano, algunos hidrocarburos saturados de cadena corta, hidrógeno y monóxido de carbono. Hoy día se enriquece este gas con gas de agua, gas de aire y propano.

El alquitrán que ha quedado como residuo en el barrilete sufre una posterior destilación, de la que se obtiene, entre otros productos importantes, fenoles, xiloles y bases pirídicas.

El residuo sólido, carbón de coque, es consumido por las industrias metalúrgicas en enormes cantidades.

CAPITULO XXIII

PETROLEO

Origen del petróleo.

El petróleo es una mezcla de gases, líquidos y sólidos, que contiene más del 90 por 100 de hidrocarburos.

Existe un cierto número de teorías para explicar su formación. En un principio, MENDELEJEFF supuso que los metales, sometidos a gran presión, se condensaron con el carbono dando carburos, los cuales con el agua dieron hidrocarburos.

La precedente teoría no aclara la existencia en el petróleo de compuestos nitrogenados o con actividad óptica. ENGLER, basándose en ciertas experiencias realizadas por él mismo, postula que el petróleo tiene como base de partida la grasa procedente de los animales marinos, con lo cual quedaba resuelto aquel inconveniente. Sin embargo, en el petróleo existen también derivados de la clorofila, lo cual indica un origen vegetal.

Por último, PONTONIÉ formula en su teoría que el petróleo se ha formado a expensas del microplancton vegetal y animal, acumulado en los mares interiores.

Se plantea el problema de cómo aquella materia orgánica se transforma en petróleo. Está admitido que se trata de un proceso químico-biológico, en el que se conjugan una descomposición por medio de bacterias anaerobias en combinación con la actividad catalítica de ciertas sustancias minerales.

Situación y localización.

El petróleo se encuentra siempre en terrenos sedimentarios, en forma de bolsas, sobre agua salada y bajo una zona gaseosa (figu-

ra 23-1). Puede también encontrarse impregnando rocas porosas situadas dentro de un terreno impermeable.

Las prospección petrolífera engloba un gran número de técnicas. Previamente debe realizarse un estudio geológico del terreno, pues el petróleo debe encontrarse en anticlinales o dislocaciones del terre-

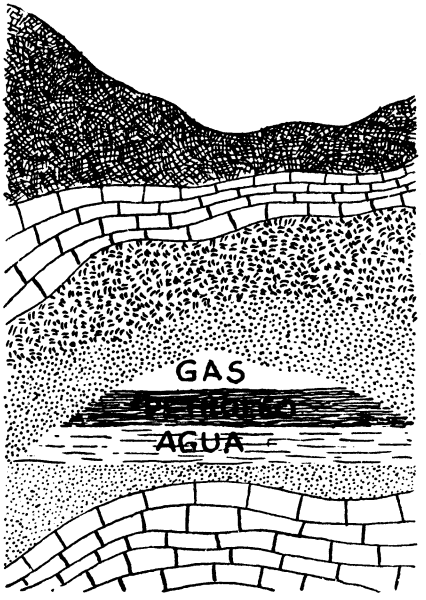


FIG. 23-1. Yacimiento petrolífero.

no. Se completa este estudio con ensayos gravimétricos, eléctricos y sismográficos. Con todo ello se obtiene una idea aproximada sobre la posibilidad de existencia de petróleo.

Por último, se realiza la perforación directa, para lo cual existen dos procedimientos técnicos importantes: el de percusión y la perforación rotatoria.

Para que el yacimiento sea rentable debe encontrarse una gran cantidad almacenada a presión en las bolsas. Son buenos yacimientos los que presentan de 5 metros de espesor en adelante.

Composición.

Principalmente está compuesto de parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos. Su clasificación suele hacerse atendiendo a la cantidad relativa de estas tres clases de hidrocarburos, así como a la cantidad de productos volátiles.

Según el lugar geográfico en que estén localizados los yacimientos varían los petróleos. Así, son parafínicos los de Irán y Rumania, asfálticos los de Venezuela y Bakú e intermedios los de Texas. Los primeros análisis realizados con el petróleo descubierto en España parecen indicar una composición muy similar a la del que se extrae en los yacimientos de Texas.

Los hidrocarburos suponen del 95 al 98 por 100 del petróleo crudo. El resto lo componen fenoles, ácidos alifáticos y aromáticos, y pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Aprovechamiento del petróleo.

El petróleo extraído del pozo es una mezcla de hidrocarburos líquidos y gaseosos, que salen a gran presión y van mezclados con agua y arena en suspensión.

En una primera fase el petróleo se decanta. Para ello se le inyecta a presión, tangencialmente, en un recipiente similar a un ciclón, saliendo por la parte superior el petróleo *no estabilizado* (pues le acompaña la fracción gaseosa, y por la inferior el agua y arena (figura 23-2).

La estabilización del petróleo consiste en la separación de las partes gaseosas, a las que suelen acompañar, en el proceso de separación, las fracciones líquidas más volátiles.

Destilación del petróleo. Para el aprovechamiento de las más importantes partes del petróleo se le somete a destilación continua. En una primera destilación se obtienen las siguientes fracciones (figura 23-3):

a) Hasta 70°, gases y éter de petróleo.
b) De 70 a 200°, naftas y gasolinas.
c) De 200 a 300°, keroseno.
d) Por encima de 300°, gas-oil, fuel-oil y aceites lubricantes.

Posteriormente, cada una de estas fracciones se somete a una nueva destilación, obteniéndose una mayor separación de los pro-

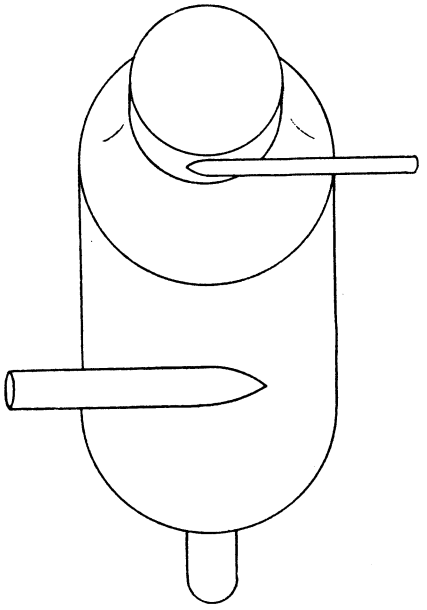


FIG. 23-2. Separación del petróleo no estabilizado.

ductos, que aparecen en el orden aproximado al correspondiente a una serie homóloga:

a) De 70 a 90°, bencinas (C_6 a C_7).
b) De 90 a 120°, ligroína (C_6 a C_9).
c) De 120 a 200°, gasolinas (C_6 a C_{11}).
d) De 200 a 300° keroseno, aceite de parafina y aceite de vaselina.
e) A partir de 300°, gas-oil y fuel-oil (C_{13} a C_{18}), aceites lubricantes (C_{16} a C_{20}), vaselinas (C_{18} a C_{22}), parafinas (C_{20} a C_{30}) y residuo asfáltico (C_{30} a C_{40}).

El aprovechamiento de los petróleos, y muy principalmente de la fracción de gasolinas, es de una enorme importancia, por su universal empleo como combustible de los motores de explosión.

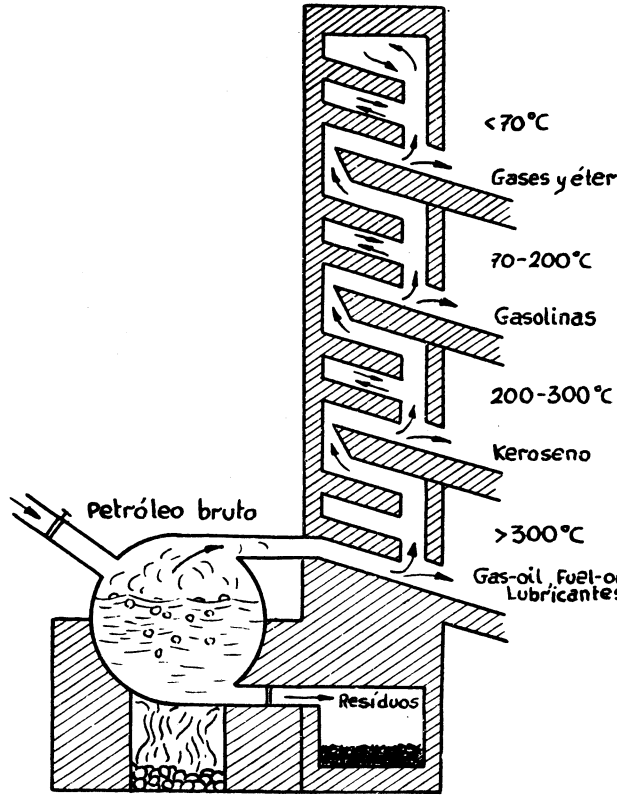


FIG. 23-3. Esquema de columna de destilación.

Gasolinas.

El uso de la gasolina en motores de explosión exige una serie de propiedades importantes, de entre las que destacan:

a) Que estén exentas de corrosividad, con objeto de que no ataquen al motor. Una gasolina es corrosiva si contiene compuestos de azufre.

b) Buena carburación. La gasolina ha de entrar en el cilindro dispersa en el aire, y esta dispersión será tanto más fácil cuanto menor sea su calor de vaporización.

c) Ausencia de compuestos con dobles enlaces, que se polimerizan formando gomas.

d) Que no produzca detonación.

Con objeto de que la gasolina cumpla los mencionados requisitos, indispensables para su uso como combustible, se la somete a diversos tratamientos físico-químicos.

Endulzamiento de gasolinas. Una gasolina puede contener azufre en forma de *mercaptanos,* compuestos orgánicos que responden a la fórmula general R—SH. Estos compuestos poseen carácter ácido que los hace corrosivos, como lo son otros ácidos del azufre que derivan de ellos.

Se denomina endulzamiento al proceso que conduce a la eliminación de los mercaptanos o a su transformación en otros compuestos no perjudiciales.

Los principales agentes de endulzamiento de una gasolina son el plumbito e hipoclorito sódicos y el cloruro cúprico, que actúan según las siguientes reacciones:

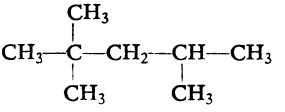
$$2R{-}SH + PbO_2Na_2 + S \rightarrow R{-}S{-}S{-}R + PbS + 2NaOH$$
$$2R{-}SH + ClONa \rightarrow R{-}S{-}S{-}R + H_2O + ClNa$$
$$2R{-}SH + 2Cl_2Cu \rightarrow R{-}S{-}S{-}R + 2ClCu + 2ClH$$

Refino químico. Se realiza mediante lavado con ácido sulfúrico, que elimina el azufre en parte y satura los compuestos susceptibles de polimerizarse formando gomas.

El ácido sulfúrico, sin embargo, presenta el inconveniente de aumentar la proporción de parafinas y disminuir la de hidrocarburos aromáticos, muy antidetonantes éstos y muy poco aquéllos.

Mejora del índice de octano. Una buena gasolina debe arder espontáneamente, sin que se produzcan estallidos, que son ineficaces y perjudican al motor.

El poder antidetonante de una gasolina se mide por el *índice de octano,* que viene dado por la proporción que contiene de isoctano:

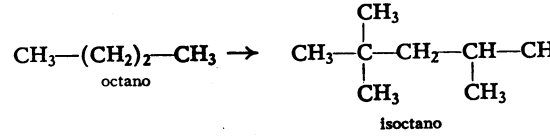


siendo la gasolina tanto menos detonante cuanto mayor sea su índice de octano. Cuando se quema isoctano puro no se produce detonación

alguna. El máximo poder detonante se asigna al *n*-heptano (índice de octano O).

Son factores que aumentan el poder antidetonante: el peso molecular, la ramificación de las cadenas, la insaturación y la ciclación.

Para mejorar el índice de octano se utiliza la técnica del *reforming,* consistente en hacer pasar las gasolinas a través de catalizadores, a una temperatura de 500 °C, para que se isomericen, disminuyendo así el poder detonante:



El plomo-tetraetilo, $Pb(C_2H_5)_4$, adicionado a una gasolina disminuye su detonación (gasolina-plomo). Tiene el inconveniente de que en el motor queda un residuo de plomo metálico, inconveniente que se resuelve adicionando bromuro de etileno, que disuelve al plomo.

Gasolina de cracking.

De todas las fracciones obtenidas en el petróleo, la de mayor interés económico es la gasolina. Por ello el caso ideal lo constituiría el poder aprovechar todo el petróleo para fabricación de gasolinas.

Con objeto de obtener carburante a partir de las fracciones más pesadas del petróleo, se utiliza la técnica del *cracking,* o descomposición térmica de las parafinas de alto número de carbonos.

Cuando las parafinas se calientan a alta temperatura (500-600°), sus cadenas se rompen en otras más cortas. Los productos del *cracking* dependen de muchos factores, de entre los que destacan la estructura de la propia parafina craqueada, la presión, temperatura y los catalizadores.

Cuando una parafina se somete al *cracking,* su contenido inicial en hidrógeno es insuficiente para saturar todos los carbonos en las nuevas pequeñas cadenas, lo cual da lugar a la aparición de hidrocarburos no saturados, que conducirían a la formación de gomas en los motores. Este problema se ha resuelto mediante el *cracking hidrogenante,* en el cual todos los hidrocarburos obtenidos son saturados.

Al *cracking* se lleva no un compuesto único, sino una mezcla de

ellos, por lo cual, la temperatura a que se trabaje resultará excesiva para unos e insuficiente para otros, apareciendo gases por una parte y coque y residuos alquitranosos por otra.

La facilidad de *cracking* aumenta con el número de carbonos de la fracción de partida y con la temperatura.

Mediante el uso de catalizadores adecuados, el proceso puede dirigirse hacia la formación de los compuestos más idóneos.

El *cracking* puede realizarse en fase líquida y en fase vapor; en la primera se craquea aceite y en la segunda keroseno y gas-oil.

Los principales catalizadores utilizados son óxidos metálicos, como los de cromo, thorio, o circonio, montados sobre soportes de sílice-alúmina.

Gasolinas sintéticas.

Al margen del aprovechamiento de los petróleos, la técnica ha afrontado el problema de fabricar gasolinas sintéticas, existiendo actualmente dos métodos principales:

a) *Método de Bergius.* Se funda en la síntesis de hidrocarburos a partir de carbono e hidrógeno, en reacciones que se realizan a altas presiones y en presencia de óxidos metálicos como catalizadores.

Se obtienen altos rendimientos en relación con el carbono de partida.

b) *Síntesis de Fischer-Tropchs.* Ha sido tratada en el capítulo XVIII. Es el procedimiento más extendido para la fabricación sintética de gasolinas.

Países que carecen de petróleo, pero con abundancia de carbón pueden resolver por estos métodos el problema del abastecimiento de carburantes, como sucedió con Alemania en las fases finales de la última guerra.

Otros productos derivados del petróleo.

Keroseno. Durante mucho tiempo ha sido utilizado para lámparas de iluminación (petróleo lampante), función para la que se le exige un determinado *punto de humo,* que se mide por la máxima

altura que puede alcanzar la llama sin producir hollín, y un alto punto de inflamación por razones de seguridad en su uso doméstico.

Su antidetonancia es alta como consecuencia de su gran contenido en naftenos y aromáticos, por lo que puede ser utilizado como combustible en tractores.

Gas-oil. Es el combustible de los motores Diesel, en los cuales el encendido no se realiza por chispa, sino que el carburante líquido entra en ignición espontáneamente, al tomar contacto con el aire comprimido y caliente.

Para que el motor funcione suavemente, el combustible debe encenderse rápidamente, pues cuanto más se demore, mayor cantidad entrará en el cilindro y más violenta será la explosión.

La calidad del gas-oil, desde el punto de vista de su rápida inflamación, se mide por el *índice de cetano,* tomándose como puntos de referencia de máxima inflamabilidad (índice 100) al cetano ($C_{16}H_{34}$) y de mínima (índice 0) al α-metil-naftaleno.

El gas-oil para motores Diesel debe poseer, además, poca corrosividad y baja viscosidad, para que fluya con rapidez al cilindro y se pulverice con objeto de que presente mucha superficie y arda totalmente.

Lubricantes. Son compuestos que hacen disminuir el coeficiente de rozamiento. Tienen un enorme interés industrial porque evitan la pérdida de energía y el desgaste del material.

Se obtienen a partir de la fracción del petróleo situada por encima del gas-oil.

Fuel-oil. Es un magnífico combustible de elevado poder calorífico y escaso contenido en cenizas.

CAPITULO XXIV

DESCRIPCION DE LAS PRINCIPALES FUNCIONES ORGANICAS

Halogenuros de alquilo.

Son aquellos compuestos que resultan al sustituir uno o varios hidrógenos de un hidrocarburo por átomos de un elemento halógeno.

Se nombran anteponiendo el nombre del halógeno al del hidrocarburo correspondiente.

Métodos de obtención.

a) Por reacción directa entre un halógeno y un hidrocarburo saturado:

$$CH_3—CH_2—CH_3 + Cl_2 \begin{cases} \nearrow CH_3—CH_2—CH_2Cl \\ \searrow CH_3—CHCl—CH_3 \end{cases} + ClH$$

Con este método se obtiene más bien una mezcla de isómeros de posición de un mismo derivado halogenado, excepto en los casos del metano y etano.

b) Por adición de un hidrácido sobre un hidrocarburo etilénico:

$$R—CH=CH_2 + ClH \Longleftrightarrow R—CHCl—CH_3$$

El hidrácido se adiciona, según la regla de Markonikoff, de manera que el hidrógeno se sitúe sobre el carbono más hidrogenado de los que formaban el doble enlace.

c) Al reaccionar un halógeno con los hidrocarburos etilénicos se obtienen derivados bihalogenados en carbonos contiguos:

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \Longleftrightarrow CH_2Br—CH_2Br$$

d) También puede considerarse como método general de obtención la reacción que se produce entre un alcohol y un hidrácido, catalizada con ácido sulfúrico:

$$XH + CH_3—CH_2OH \Longleftrightarrow CH_3—CH_2X + H_2O$$

La X representa un átomo de halógeno. Esta reacción es muy parecida a las reacciones ácido-base.

e) Pueden obtenerse también por las reacciones que se verifican entre un alcohol y el tricloruro o pentacloruro de fósforo:

$$\begin{aligned} 3R—CH_2OH + Cl_3P &\Longleftrightarrow 3R—CH_2Cl + PO_3H_3 \\ R—CH_2OH + Cl_5P &\Longleftrightarrow R—CH_2Cl + Cl_3PO + ClH \end{aligned} \qquad [1]$$

Cuando en la reacción [1] se utilizan bromuros o yoduros puede sustituirse el halogenuro de fósforo por una mezcla de fósforo y halógeno:

$$6R—CH_2OH + 2P + 3I_2 \Longleftrightarrow 6R—CH_2I + 2PO_3H_3$$

Propiedades. Los términos de muy pequeño número de carbonos son gaseosos, pero la mayoría son líquidos. A igualdad de radical orgánico, los puntos de fusión y de ebullición son tanto mayores cuanto mayor sea el peso atómico del halógeno.

Son muy activos. El halógeno goza de una gran movilidad, por lo que es fácilmente sustituible por una gran diversidad de radicales.

Pueden presentar isomería de cadena, pero, principalmente, isomería de posición.

El cloroetileno o cloruro de vinilo ($ClCH=CH_2$), por su gran facilidad de polimerización, origina los importantes derivados vinílicos, base de un tipo de plásticos especialmente empleados en la fabricación de discos gramofónicos.

El cloruro de etilo o cloroetano es un importante anestésico local, por inhalación.

Entre los derivados trihalogenados destacan el cloroformo y el yodoformo (triclorometano y triyodometano, respectivamente). El cloroformo se obtiene con etanol, cloro e hidróxido cálcico. Estos dos últimos compuestos reaccionan dando hipoclorito y cloruro cálcicos:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow ClO^- + Ca^{++} + Cl^-$$

La acción oxidante del hipoclorito transforma el alcohol en aldehído:

$$CH_3—CH_2OH + 1/2\, O_2 \Longleftrightarrow CH_3—CHO + H_2O$$

El aldehído sufre la acción clorurante:

$$2CH_3—CHO + 6Cl_2 \Longleftrightarrow 2CCl_3—CHO + 6ClH$$

En esta reacción se produce *cloral* (tricloroetanal), que se hidroliza, resultando, finalmente, el cloroformo:

$$CCl_3—CHO + H_2O \Longleftrightarrow HCCl_3 + HCOOH$$

El cloroformo es un líquido de olor muy fuerte, gran disolvente de grasas y esencias, por lo que se le aplica industrialmente en gran escala para la extracción de estas sustancias. Durante mucho tiempo se le ha empleado como anestésico, si bien hoy día ha sido desplazado por otros de menor toxicidad y mayor eficacia.

El yodoformo se obtiene por un procedimiento análogo. Es un sólido amarillo de olor penetrante, utilizado como desinfectante porque en contacto con las heridas produce yodo naciente, de gran poder bactericida.

Los hidrocarburos aromáticos son también susceptibles de producir derivados halogenados, siendo los procedimientos de obtención y las propiedades muy similares a las de los hidrocarburos acíclicos.

Alcoholes y fenoles.

Se obtienen por sustitución del hidrógeno de un hidrocarburo por radicales —OH. Cuando esta sustitución se realiza en hidrocarburos de cadena abierta se originan alcoholes, y fenoles cuando la sustitución se verifica en un núcleo bencénico.

Alcoholes. Se nombran añadiendo la terminación *ol* al nombre del hidrocarburo de procedencia, haciendo constar un número que indica el carbono en el cual se ha realizado la sustitución. En el sistema derivado se nombran añadiendo la palabra *carbinol* al radical o radicales unidos al carbono que contiene el grupo —OH. El $CH_3—CH_2OH$ se llama etanol según el sistema de la I. U. C. y metilcarbinol en el sistema derivado.

Métodos de obtención.

a) Tratando un derivado halogenado con óxido de plata húmedo. En esta reacción se demuestra claramente que el —OH es el grupo característico del alcohol, pues el cloro, al unirse con la plata, deja libre una valencia del carbono, que es saturada por el —OH.

b) Por reducción de ácidos y aldehídos (alcoholes primarios) y de cetonas (secundarios):

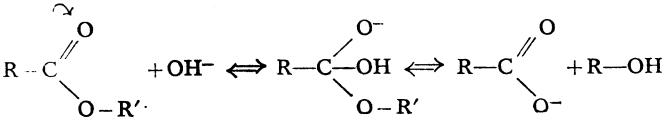
$$R{-}COOH + 2H_2 \rightleftharpoons R{-}CH_2OH + H_2O$$
$$R{-}CHO + H_2 \rightleftharpoons R{-}CH_2OH$$
$$R{-}CO{-}R' + H_2 \rightleftharpoons R{-}CHOH{-}R'$$

En los dos últimos casos, como agente hidrogenante, se emplea el aluminio-hidruro de litio ($LiAlH_4$), sustancia descubierta modernamente, y que posee propiedades muy reductoras.

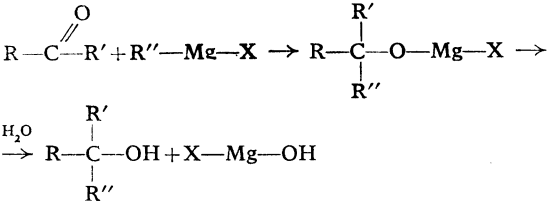
c) Por hidrólisis de un éster:

$$R{-}COOR' + H_2O \rightleftharpoons R{-}COOH + R'OH$$

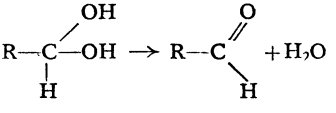
Esta reacción, de gran importancia en la Química orgánica, puede realizarse también en medio alcalino, con formación de un producto intermedio:



d) Los alcoholes terciarios se pueden obtener tratando cetonas con derivados halogenados de alquil-magnesio:



Propiedades. Una cadena puede contener uno o varios grupos OH. Sin embargo, dentro de cada carbono únicamente puede existir un OH, pues, si hubiera más, reaccionarían entre sí, eliminando agua y dando lugar a un grupo carbonílico:



Los alcoholes pueden ser considerados como el resultado de sustituir un hidrógeno del agua por un radical orgánico.

Los carbonos primarios, secundarios y terciarios pueden originar alcoholes, si bien las propiedades varían de unos a otros. Los primarios son ácidos de carácter muy débil, y los secundarios bases igualmente débiles.

Reaccionan con el sodio dando unos compuestos denominados alcoholatos:

$$2CH_3—CH_2OH + 2Na \Longleftrightarrow 2CH_3—CH_2ONa + H_2 \qquad [2]$$

Una de las principales reacciones de la Química orgánica es la de esterificación, que se produce entre un alcohol y un ácido para dar un éster, con desprendimiento de agua:

$$R-COOH + R—OH \Longleftrightarrow R—CO—O—R' + H_2O$$

Esta reacción es muy reversible y en sentido inverso recibe el nombre de saponificación.

Por deshidratación de alcoholes se obtienen hidrocarburos etilénicos, en reacción catalizada por el ácido sulfúrico.

Es importante la oxidación de los alcoholes que, además, proporciona un método para diferenciar los alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

a) Los alcoholes primarios, al oxidarse, dan primeramente aldehídos:

$$R—CH_2OH + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow R—CHO + H_2O$$

que a su vez se oxidan produciendo un ácido:

$$R—CHO + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow R—COOH$$

b) Al oxidarse, un alcohol secundario origina una cetona:

$$CH_3—CHOH—CH_3 + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2O$$

la cual se oxida rompiéndose su cadena en dos partes, iguales o distintas, que contienen el grupo funcional ácido:

$$CH_3—CO—CH_3 + 3/2\,O_2 \Longleftrightarrow CH_3—COOH + HCOOH$$

c) Oxidando los alcoholes terciarios se obtienen varias moléculas de ácidos distintos, de menor número de carbonos que el alcohol original.

Metanol. Es uno de los principales monoalcoholes. Se obtiene en la destilación seca de la madera y es de gran aplicación como disolvente y como materia prima para la obtención de formol y baquelita.

Es tóxico y tiene una particular acción nociva sobre el nervio óptico. Se le emplea en la desnaturalización de los alcoholes vínicos.

Todos los alcoholes son tóxicos; sin embargo, la dosis nociva es muy variable. En el alcohol metílico esta dosis es muy pequeña.

Etanol. Es el alcohol ordinario o vínico. Se obtiene como resultado de la acción de diversos fermentos sobre los hidratos de carbono. El contenido en el vino y bebidas alcohólicas procede de la fermentación del azúcar de uva:

$$C_6H_{12}O_6 \Longleftrightarrow 2CH_3—CH_2OH + 2CO_2$$

Su obtención industrial se realiza a partir de melazas ricas en $C_{12}H_{22}O_{11}$ y del almidón.

El etanol es miscible con el agua en todas las proporciones. La proporción de un líquido hidroalcohólico se designa en grados, que equivalen a partes de alcohol por 100. De esta forma, un líquido que contenga 90 partes de alcohol y 10 de agua se denomina alcohol de 90°. El alcohol puro recibe el nombre de alcohol absoluto.

Glicerina. Es el principal de los polialcoholes. Se obtiene en la saponificación de las grasas, cuya hidrólisis origina ácidos grasos y glicerina. Por esta razón se obtiene como subproducto en la industria de jabones (véase Cap. XXV).

La demanda de glicerina en la industria es cada vez mayor, por lo que recientemente se ha ensayado su obtención a partir del propano, producto derivado de la industria del petróleo.

Es un líquido de aspecto siruposo, dulce, muy viscoso y de gran avidez por el agua. Cuando se encuentra anhidra es cáustica.

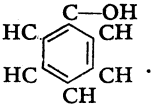
Nitroglicerina. Es un compuesto altamente explosivo que se obtiene por reacción entre la glicerina y el ácido nítrico:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH + 3NO_3H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \Longleftrightarrow \begin{array}{l} CH_2—O—NO_2 \\ | \\ CH—O—NO_2 + 3H_2O \\ | \\ CH_2—O—NO_2 \end{array}$$

Es un líquido que puede llegar a arder sin explotar, pero cuya de-

tonación es muy violenta y se produce al menor golpe. Es un explosivo de manejo muy peligroso. ALFRED NOBEL, que dedicó su vida a la investigación de explosivos, descubrió que mezclando la nitroglicerina con tierra silícea se obtenía un compuesto igualmente explosivo, pero mucho más fácil de manejar, que denominó *dinamita.*

Fenoles. Se obtienen al sustituir un hidrógeno del benceno por el radical OH:

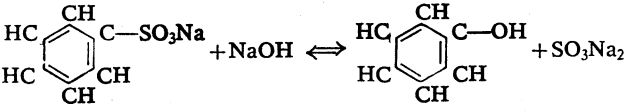


Los seis carbonos del benceno son equivalentes, por lo que sólo es posible obtener un monofenol.

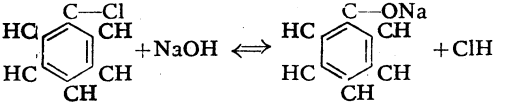
Los fenoles, aun cuando su origen es similar al de los alcoholes, son muy diferentes de éstos en la mayoría de sus propiedades.

Métodos de obtención.

a) Por reacción de los álcalis con las sales alcalinas de los derivados sulfónicos del benceno:



b) Calentando en autoclave clorobenceno y sosa, a altas presiones y 300°:



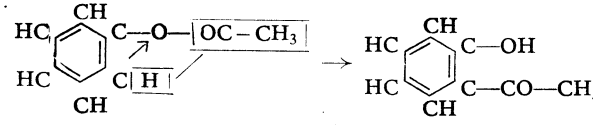
se obtiene la sal sódica, de la que se llega al fenol, tratando con CO_2.

Propiedades. Los fenoles son ácidos. El núcleo bencénico atrae a los electrones del grupo —OH, movilizando el H^+ del hidroxilo, que se vuelve más ionizable. El fenol reacciona con el hidróxido sódico dando fenato sódico:

$$C_6H_5—OH + NaOH \Longleftrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

reacción que no se produce con los alcoholes, los cuales, sin embargo, pueden reaccionar con el sodio metálico.

Al igual que los alcoholes, los fenoles reaccionan con los ácidos produciendo ésteres fenólicos. Estos ésteres pueden sufrir un fenómeno llamado transposición de Fries:



Los fenoles se nitran y halogenan con mucho mayor facilidad que los alcoholes. Originan aminas al ser tratados con amoniaco, propiedad común con los alcoholes.

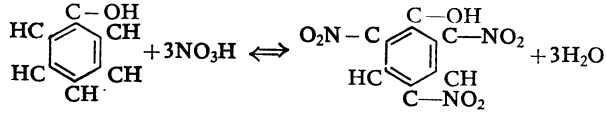
No producen derivados halogenados, al ser tratados con los halogenuros de fósforo.

Fenol ordinario. Se llama también ácido fénico. Es ácido, pero de carácter tan débil que es desalojado por el carbónico.

Es antiséptico, pero en mucho menor grado que los alcoholes.

Constituye una importante materia prima en diversos procesos industriales, especialmente en la obtención de baquelita, que se obtiene por condensación de fenol y aldehído fórmico (véase Cap. XXVI).

De entre sus compuestos derivados es importante el trinitrofenol, que se obtiene por reacción entre el fenol y el ácido nítrico:

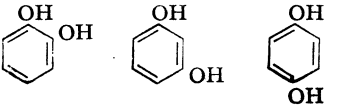


Comercialmente se le denomina *ácido pícrico*. Es un sólido amarillo, cuya disolución acuosa se utiliza en Medicina en el tratamiento de quemaduras, ya que al ser aplicado sobre las mismas, modifica el proceso de queratinización de la piel y es causa de una curación más rápida.

Es la sustancia básica en la fabricación del explosivo denominado melinita. También se le utiliza en la fabricación de diversas sustancias colorantes.

Obsérvese que, en general, los derivados nitrados suelen poseer simultáneamente propiedades explosivas, colorantes y medicinales.

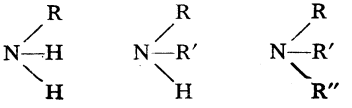
Difenoles. Existen los tres isómeros, *orto, meta* y *para* que reciben los nombres de pirocatequina, resorcina e hidroquinona, respectivamente:



Del primero se deriva la adrenalina, el segundo es materia prima importante en la fabricación de ciertos colorantes, como la fluoresceína. El tercero es un reductor muy empleado en fotografía.

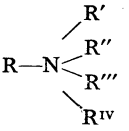
Aminas.

Resultan de sustituir en el amoniaco uno, dos o los tres hidrógenos por radicales orgánicos, obteniéndose, respectivamente, aminas primarias, secundarias o terciarias:



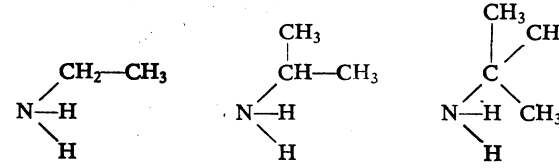
cuyos grupos funcionales respectivos son $-NH_2$, $=NH$ y $\equiv N$.

Si en lugar de al amoniaco se hace referencia al amonio puede obtenerse una aparente amina cuaternaria, que realmente es una base cuaternaria del amonio:



En la formación de alcoholes y aminas existe una gran diferencia pese a la analogía de su nomenclatura. Un alcohol primario indica que la sustitución del grupo —OH se ha efectuado en un carbono primario, mientras que una amina primaria procede de la sustitución de un hidrógeno del amoniaco por un radical orgánico, procedimientos totalmente distintos. Por otra parte, la unión del radical orgánico al

nitrógeno del amoniaco puede realizarse indistintamente a través de carbonos primarios, secundarios o terciarios:



Estos tres casos son ejemplos de aminas primarias, pese a la distinta categoría de los carbonos que enlazan con el nitrógeno.

Su nomenclatura consiste en nombrar los radicales sustituyentes precediendo a la palabra amina.

Métodos de obtención.

a) Por hidrogenación de los derivados nitrados:

$$R{-}CH_2NO_2 + 3H_2 \Longleftrightarrow R{-}CH_2NH_2 + 2H_2O$$

El hidrógeno para esta reacción se obtiene a partir de hierro y ácido clorhídrico:

$$2ClH + Fe \Longleftrightarrow Cl_2Fe + H_2$$

b) Por hidrogenación de los nitrilos:

$$R{-}CN + 2H_2 \Longleftrightarrow R{-}CH_2NH_2$$

Por este procedimiento se obtienen, generalmente, aminas primarias y, en muy raras ocasiones, aminas secundarias.

c) El método de obtención característico de las aminas, mediante el cual se obtienen las tres clases, es el llamado *método de Hoffmann,* que consiste en hacer reaccionar un derivado monohalogenado con el amoniaco:

$$R{-}CH_2I + NH_3 \Longleftrightarrow R{-}CH_2NH_2 \cdot IH$$
$$R{-}CH_2NH_2 \cdot IH + NH_3 \Longleftrightarrow R{-}CH_2NH_2 + INH_4$$

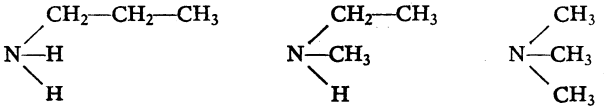
La amina primaria reacciona con nuevas cantidades de halogenuro:

$$R{-}CH_2I + R{-}CH_2NH_2 \Longleftrightarrow R{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}R \cdot IH$$
$$R{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}R \cdot IH + NH_3 \Longleftrightarrow R{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}R + INH_4$$

produciendo amina secundaria que, a su vez, reacciona con otra molécula de derivado halogenado dando la correspondiente amina terciaria.

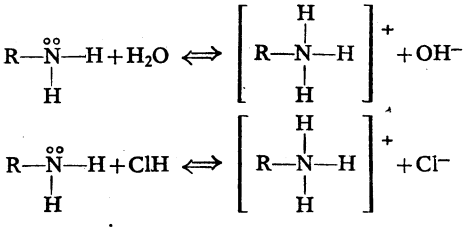
Propiedades. El primer término de la serie es gaseoso, líquidos los que contienen de dos a nueve carbonos y sólidos en adelante.

Presentan isomería de función, en un caso particular que se ha llamado también *metamería.* Las tres aminas siguientes:



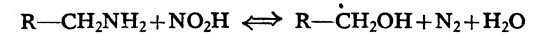
son primaria, secundaria y terciaria, respectivamente, pero su forma molecular (C_3H_9N) es común para las tres.

Tienen carácter básico, propiedad que deriva del par de electrones sin compartir que posee el nitrógeno. Reaccionan con el agua y los ácidos minerales según las siguientes reacciones:

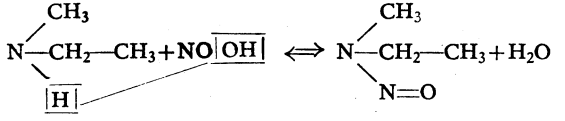


Se diferencian entre sí por la reacción con el ácido nitroso.

a) Las aminas primarias originan alcohol, nitrógeno y agua:



b) Las secundarias dan un nitrosoderivado:



c) Las aminas terciarias no reaccionan con el ácido nitroso.

La amina aromática más importante es la anilina (fenilamina), que se obtiene a partir del nitrobenceno:

$$C_6H_5—NO_2+3H_2 \Longleftrightarrow C_6H_5—NH_2+2H_2O$$

Es muy importante como punto de partida para la obtención de una enorme variedad de sustancias colorantes.

Compuestos carbonílicos.

Si se consideran todos los compuestos orgánicos como derivados de los hidrocarburos, por sustitución de sus hidrógenos, al sustituir dos de éstos por un oxígeno, cabe la formación de cuatro tipos de compuestos:

a) *Aldehídos.* Sustitución en un carbono primario:

$$R—CH_3 \xrightarrow{O_2} R—C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

b) *Cetonas.* Sustitución en un carbono secundario:

$$R—CH_2—R' \xrightarrow{O_2} R—C\overset{\overset{O}{\|}}{—}R' + H_2O$$

c) *Oxidos de alquileno.* Sustitución en dos carbonos contiguos:

$$R—CH_2—CH_3 \xrightarrow{O_2} R—\underset{\underset{—O—}{|}}{\dot{C}H}—\underset{\underset{|}{}}{CH_2} + H_2O$$

d) *Eteres cíclicos.* Sustitución en dos carbonos no contiguos:

$$R—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{O} R—\underset{\underset{—O—}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{|}{}}{CH_2} + H_2O$$

Los dos primeros tipos poseen el grupo carbonilo $\left(—C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\end{matrix}\right)$, a cuya fuerte polaridad

$$>C\overset{\curvearrowright}{=}O \leftrightarrow >\overset{+}{C}—\overset{-}{O}$$

deben la mayoría de sus propiedades comunes.

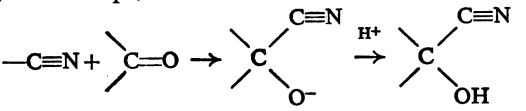
Propiedades comunes a aldehídos y cetonas.

Todas ellas son debidas al grupo carbonilo.

En general, son más reactivos los aldehídos.

El doble enlace capacita para las reacciones de adición. Por otra parte, la polaridad del grupo carbonilo le hace atacable tanto por los reactivos nucleófilos como por los electrófilos.

Ante un reactivo nucleófilo, los electrones se desplazan más hacia el oxígeno, apareciendo un ion negativo que puede ser estabilizado, por ejemplo, con un protón:



obteniéndose de esta forma las *cianhidrinas.*

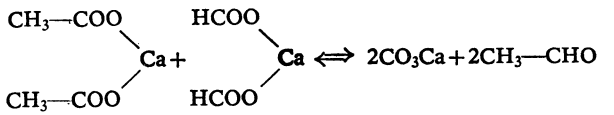
Aldehídos.

Métodos de obtención. Los aldehídos son los productos de la primera oxidación de los alcoholes.

a) Se obtienen por oxidación del alcohol, con el oxígeno del aire, reacción catalizada por cobre al rojo:

$$R—CH_2OH + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow R—CHO + H_2O$$

b) Por destilación de sales cálcicas de los ácidos orgánicos, una de las cuales ha de ser necesariamente el metanoato cálcico:



c) Siendo los aldehídos una fase intermedia entre los alcoholes y los ácidos, parece, en principio, sencillo obtenerlos a partir de los ácidos. Sin embargo, este proceso entraña una gran dificultad y sólo es posible mediante una serie de reacciones catalíticas muy complicadas en las cuales se obtiene, como producto intermedio, cloruro de ácido. Sin embargo, el paso de alcohol a aldehído es muy sencillo. En rigor, no es preciso oxidar el alcohol, basta deshidrogenarlo, lo cual

no siempre exige oxidación *. En el experimento realizado por Wielan, una ampolla, que contiene gas inerte mezclado con paladio en polvo, se rellena de etanol. Al cabo de cierto tiempo, el alcohol se ha transformado en aldehído, por la acción fuertemente deshidrogenante del paladio, sin que se haya efectuado ningún cambio de valencia.

Propiedades. Poseen isomería, tanto de cadena como de posición.

Son fácilmente polimerizables. Presentan un marcado carácter reductor, muy apreciable en disoluciones alcalinas y no tanto en las ácidas o neutras.

Reducen el licor de Fehling (mezcla de sulfato cúprico y tartrato sodopotásico) dando un precipitado rojo de óxido cuproso.

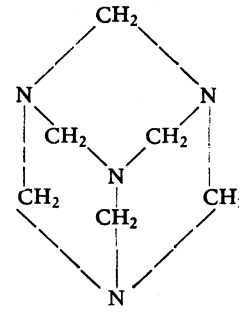
La *condensación aldólica* tiene lugar al tratar aldehídos con álcalis, en caliente:

$$CH_3—CHO + CH_3—CHO \Longleftrightarrow CH_3—CHOH—CH_2—CHO$$

Metanal. Comercialmente se conoce por formol o aldehído fórmico. Es un desinfectante activo y resulta tóxico, si se respira en cantidades apreciables.

Es característica su reacción con el amoniaco en la que se produce un compuesto llamado *urotropina:*

$$6HCHO + 4NH_3 \Longleftrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$



Es un desinfectante interno. La urotropina se descompone en el interior del organismo, en los mismos compuestos que la originaron, desprendiendo lentamente metanal, en cantidades lo suficientemente pequeñas para no producir toxicidad, ejerciendo una beneficiosa acción antiséptica.

* La palabra ALDEHÍDO procede de ALCOHOL DESHIDROGENADO.

Cetonas.

Se diferencian de los aldehídos en que el grupo carbonilo está situado en un carbono secundario.

Se nombran añadiendo el sufijo *ona* al nombre general de la cadena.

Métodos de obtención.

a) Por oxidación de un alcohol secundario:

$$CH_3—CHOH—CH_3 + 1/2\ O_2 \Longleftrightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2O$$

b) Por destilación seca de sales orgánicas de calcio, exceptuando el metanoato cálcico:

$$\begin{matrix} CH_3—COO \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad Ca \\ \qquad\quad \diagup \\ CH_3—COO \end{matrix} \Longleftrightarrow CO_3Ca + CH_3—CO—CH_3$$

c) En la destilación seca de la madera se produce ácido acético el cual, con óxido cálcico, produce acetato cálcico que, por destilación, origina propanona.

Propiedades. Se diferencian fundamentalmente de los aldehídos por no poseer carácter reductor.

Por oxidación se rompen en dos cadenas, de tal manera que el carbonilo original se va con la porción más larga.

Propanona. Su nombre vulgar es acetona. Es un líquido muy volátil, de olor característico, muy inflamable. Se utiliza como disolvente de lacas y es tóxico, pues produce graves alteraciones en el metabolismo.

Quinonas.

Pueden considerarse como cetonas, en las que el grupo carbonílico forma parte de un núcleo bencénico.

Las más importantes son la *p*-benzoquinona y la *o*-benzoquinona. Sus fórmulas carecen de los tres enlaces dobles del anillo bencénico, y no existe en ellas unión conjugada entre todos los carbonos, como ocurre en el benceno.

Obtención. Se obtienen por oxidación de los derivados bencénicos sin que hasta la fecha haya sido posible obtener la variedad *meta.*

Propiedades. Participan de los caracteres generales de las cetonas y tienen tendencia a producir compuestos aromáticos. Sin embargo, sus propiedades responden mejor a las características generales de los compuestos alifáticos que a las de los aromáticos.

Acidos orgánicos.

Están caracterizados por el grupo funcional —COOH o bien Forman una serie homóloga perfectamente definida, cuyos principales términos se expresan en la tabla 24-I.

Se nombran con el sufijo *oico,* pero la mayoría tienen nombres vulgares característicos, por los que son conocidos generalmente.

Métodos de obtención.

a) Oxidación de alcoholes y aldehídos:

$$R—CH_2OH + O_2 \Longleftrightarrow R—COOH + H_2O$$
$$R—CHO + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow R—COOH$$

b) Hidrólisis de nitrilos, reacción en la que, como producto intermedio, se obtienen amidas:

$$R—CN + H_2O \Longleftrightarrow R—CO—NH_2$$
$$R—CO—NH_2 + H_2O \Longleftrightarrow R—COONH_4$$
$$R—COONH_4 + H^+ \Longleftrightarrow R—COOH + NH_4^+$$

c) Por saponificación de un éster con agua o con hidróxidos alcalinos, si bien en este segundo caso se obtienen las sales correspondientes:

$$R—COO—R' + H_2O \Longleftrightarrow R—COOH + R'—OH$$
$$R—COO—R' + NaOH \Longleftrightarrow R—COONa + R'—OH$$

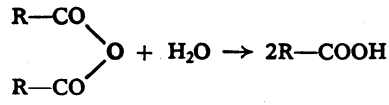
d) Hidrólisis de anhídridos de ácido, cloruros de ácido y derivados trihalogenados en carbono primario. Las reacciones se verifican en presencia de catalizadores, como ácidos minerales o bases metáli-

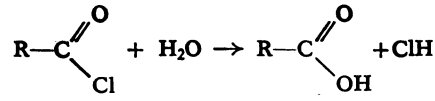
TABLA 24 - I

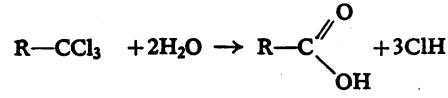
Acidos orgánicos

FORMULA	NOMBRE	NOMBRE VULGAR
$H—COOH$	Metanoico	Acido fórmico
$CH_3—COOH$	Etanoico	" acético
$CH_3—CH_2—COOH$	Propanoico	" propiónico
$CH_3—(CH_2)_2—COOH$	Butanoico	" butírico
$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH—COOH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	Metil-2-propanoico	" isobutírico
$CH_3—(CH_2)_3—COOH$	Pentanoico	" valeriánico
$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH—CH_2—COOH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	Metil-3-butanoico	" isovaleriánico
$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—COOH$	Metil-2-butanoico	" metiletilacético
$CH_3—(CH_2)_4—COOH$	Exanoico	" caproico
$CH_3—(CH_2)_8—COOH$	Decanoico	" cáprico
$CH_3—(CH_2)_{13}—COOH$	Pentadecanoico	" pentadecílico
$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$	Exadecanoico	" palmítico
$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$	Octadecanoico	" esteárico
$COOH—COOH$	Etanodioico	" oxálico
$COOH—CH_2—COOH$	Propanodioico	" malónico
$COOH—(CH_2)_2—COOH$	Butanodioico	" succínico
$CH_2=CH—COOH$	Propenoico	" acrílico
$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$	Octodecen-9-oico	" oleico
$COOH—CH=CH—COOH$	Butenodioico	" maleico
$CH_3—CH_2OH—COOH$	Propanol-2-oico	" láctico

cas, resultando en este último caso las sales orgánicas correspondientes:







Propiedades. Son líquidos hasta el término de 10 átomos de carbono, y en adelante sólidos de aspecto céreo.

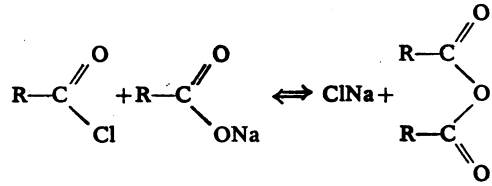
El carácter ácido es débil, sus constantes de ionización son, en general, muy inferiores a las de los ácidos inorgánicos. Originan sales, por sustitución del hidrógeno del grupo carboxilo por metales.

La más destacada de sus propiedades es la facultad de reaccionar con los alcoholes para dar ésteres.

Por contener el grupo —OH pueden reaccionar con agentes halogenantes:

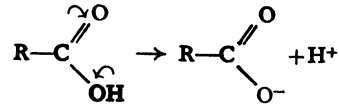
$$3R{-}COOH + Cl_3P \Longleftrightarrow 3R{-}COCl + PO_3H_3 \qquad [3]$$

obteniéndose compuestos denominados *haluros de ácido,* que reaccionan con las correspondientes sales sódicas originando *anhídridos de ácido:*

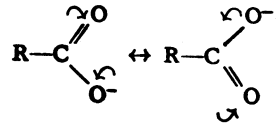


Aunque por el hecho de poseer los grupos >C=O y —OH, deberían poseer propiedades de aldehídos y alcoholes, no ocurre así porque la proximidad de ambos grupos los influye de tal modo que sus propiedades son estrictamente específicas.

La débil disociación que sufren puede relacionarse con la polaridad del grupo carbonilo:



El anión se presenta en formas mesómeras, cuyo equilibrio le hace estable:



Acido metanoico o fórmico. Existe en las hormigas (de donde deriva la palabra fórmico), en el sudor y en numerosos líquidos urticantes.

Se obtiene sintéticamente haciendo pasar monóxido de carbono a presión sobre hidróxido sódico caliente:

$$CO + NaOH \Longleftrightarrow HCOONa$$
$$HCOONa + H^+ \Longleftrightarrow HCOOH + Na^+$$

Su constitución molecular le da carácter, simultáneamente, de ácido y aldehído, por lo cual es fuertemente reductor.

Acido etanoico o acético. Es el segundo término de la serie. Se encuentra en el vinagre.

Se obtiene en la destilación seca de la madera, y por síntesis, a partir del acetileno, que reacciona con el agua en presencia de sales mercúricas:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3{-}CHO$$
$$CH_3{-}CHO + 1/2\,O_2 \Longleftrightarrow CH_3{-}COOH$$

Halogenuros de ácido. Son sustancias que resultan de sustituir el grupo OH de los ácidos por un halógeno.

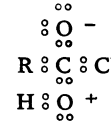
Se nombran de forma similar a las sales haloideas con el nombre del halógeno acabado en *uro* seguido del nombre del ácido terminado en *oilo* o *ilo*.

Se obtienen por la reacción [3].

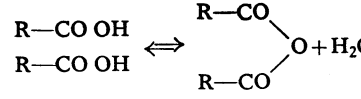
Su mayor importancia química radica en el *carácter acilante,* es decir, capacidad para introducir el grupo *acilo* (R—CO—). Las reacciones siguientes muestran la acilación del agua y del amoniaco:

$$R—CO—Cl + H_2O \Longleftrightarrow R—COOH + ClH$$
$$R—CO—Cl + NH_3 \Longleftrightarrow R—CONH_2 + ClH$$

El mecanismo de estas reacciones tiene su fundamento en que el grupo R—CO— actúa como aceptor de electrones. El hidrógeno es repelido por el oxígeno, cargado negativamente. Con el agua da un compuesto intermedio:



Anhídridos de ácido. Se obtienen a partir de los halogenuros de ácido o bien por deshidratación conjunta de dos moléculas de ácido:



Participan simultáneamente del carácter de éteres, ésteres y anhídridos. Regeneran los ácidos por adición de agua.

Son también agentes acilantes, aunque con mucho menor intensidad que los cloruros de ácido.

Esteres.

Se obtienen por la mencionada reacción entre ácidos y alcoholes. Puede decirse que se produce la sustitución del grupo OH del carboxilo por un grupo —OR' procedente del alcohol:

$$R—COOH + R'—OH \Longleftrightarrow R—CO—O—R' + H_2O$$

Durante mucho tiempo existió la duda acerca de la procedencia del oxígeno de unión, que podía ser perteneciente al ácido o al al-

cohol. Este problema se ha resuelto mediante el empleo del isótopo O_8^{18} que, transportado por el alcohol, aparece, finalmente, en el éster, por lo cual la reacción que en definitiva ocurre es la siguiente:

$$R—CO\overline{OH} + R'-O\overline{H} \Longleftrightarrow R—CO—O—R' + H_2O$$

Esta reacción es muy reversible, se llama esterificación en el sentido directo y saponificación en el inverso.

Los ésteres son sustancias de olor agradable, líquidos o sólidos según su contenido de carbón.

Es muy interesante, desde el punto de vista químico la *amoniólisis,* reacción entre un éster y el amoniaco, que puede ser utilizada como método de obtención de amidas:

$$R—CO—\overline{O—R'+H}NH_2 \Longleftrightarrow R—CONH_2 + R'—OH$$

Los ésteres más importantes son las grasas (véase Cap. XXV).

Acidos de función mixta.

Son compuestos en cuya molécula existen otras funciones además de la función ácida. Su número, como puede comprenderse, es muy extenso.

Son dignos de mención los ácidos maleico y fumárico, muy importantes en el estudio de la isomería *cis-trans* (véase Cap. XXI).

Es también digno de mención el ácido oleico cuyo éster glicérico se encuentra en el aceite de oliva. También presenta isomería *cis-trans.*

Acido-alcohol. Son compuestos denominados ácidos hidroxicarboxílicos por poseer en su molécula las funciones alcohol y ácido.

En su nomenclatura se utilizan las letras α, β, γ, etc., que indican si los grupos alcohol y carboxilo están juntos (α), separados por un carbono (β), por dos (γ), y así sucesivamente.

Los dos más importantes, principalmente en el estudio de la isomería son los ácidos láctico y tartárico.

Amidas.

Derivan de los ácidos al sustituir el grupo OH por el grupo amino ($-NH_2$). Su grupo funcional es, por consiguiente, $-C(=O)-NH_2$, que abreviadamente se designa por $-CONH_2$.

Su nomenclatura consiste en añadir la terminación amida al nombre de la cadena correspondiente.

Métodos de obtención. Son innumerables. De entre los más importantes pueden citarse los siguientes:

a) La reacción de un cloruro de ácido con el amoniaco:

$$R-COCl+NH_3 \Longleftrightarrow R-CONH_2+ClH$$

El ClH producido reacciona con el exceso de amoniaco dando cloruro amónico.

b) Por amoniólisis de los ésteres:

$$R-COO-R'+NH_3 \Longleftrightarrow R-CONH_2+R'-OH$$

Aparentemente esta reacción puede realizarse por la unión directa del ácido y del amoniaco; sin embargo, en este caso se produce la sal amónica del ácido, de la cual puede obtenerse la amida por deshidratación:

$$R-CONNH_4 \Longleftrightarrow R-CONH_2+H_2O$$

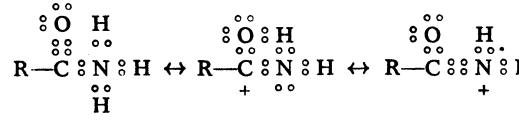
c) Hidrólisis parcial de los nitrilos:

$$R-CN+H_2O \Longleftrightarrow R-CONH_2$$

si la hidrólisis continúa se obtienen sales amónicas:

$$R-CONH_2+H_2O \Longleftrightarrow R-COONH_4$$

Propiedades. Son cuerpos ligeramente básicos. En su molécula existe un equilibrio mesómero entre las tres fórmulas electrónicas siguientes:

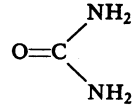


El oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo que éste presenta una deficiencia electrónica que es compensada por la acción dadora del nitrógeno.

Reaccionan con el ácido nitroso produciendo ácidos con desprendimiento de nitrógeno:

$$R{-}CO{-}NH_2 + NO_2H \Longleftrightarrow R{-}COOH + N_2 + H_2O$$

Urea. Es la diamida del ácido carbónico:



Existe en la orina de los animales como producto final de la descomposición de aminoácidos.

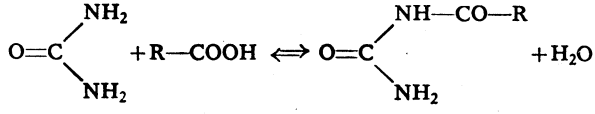
WÖHLER la obtuvo por descomposición del cianato amónico ($NCONH_4$).

Se obtiene también a partir de la cianamida cálcica con sulfúrico y agua:

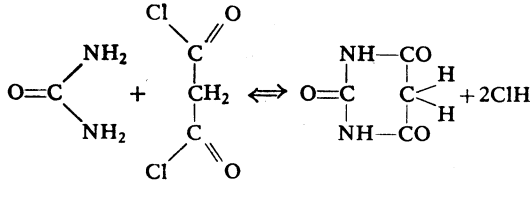
$$N{\equiv}C{-}N{=}Ca + SO_4H_2 + H_2O \Longleftrightarrow SO_4Ca + CO(NH_2)_2$$

Calentando la urea se obtiene un cuerpo llamado *biuret* que, con sales cúpricas, da una coloración violeta característica (reacción del biuret).

Los grupos NH_2 de la urea pueden reaccionar con los grupos carboxílicos de los ácidos, dando unos compuestos denominados *ureidos:*

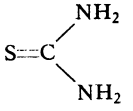


La reacción de la urea con el cloruro del ácido malónico produce el *ácido barbitúrico* o *malonilurea:*

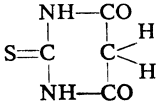


La urea es un fuerte hipnótico, y de ella se derivan los principales somníferos, como el Veronal y el Luminal.

Tratando la urea térmicamente, bajo la acción de un polisulfuro alcalino, se obtiene la tiourea:



que con el ácido malónico origina un tiobarbitúrico:



del cual se obtiene el Pentotal sustituyendo un hidrógeno por el radical isoamilo ($-C_5H_{11}$).

Además de su empleo en la preparación de gran cantidad de productos químicos, está dando excelentes resultados su utilización como base de abonos nitrogenados.

Nitrilos.

Se caracterizan por el grupo funcional $-C\equiv N$.

Se nombran con el sufijo nitrilo, a continuación del nombre de la cadena carbonada.

Obtención y propiedades. La reacción entre un derivado halogenado de un hidrocarburo y el cianuro potásico origina un nitrilo normal:

$$R-Cl + CNK \Longleftrightarrow R-CN + ClK$$

Sin embargo, por otros procedimientos el resultado final no es un cuerpo puro, sino una mezcla de dos muy semejantes en cuyas fórmulas, sin embargo, se aprecian diferencias en la distribución electrónica:

En principio se creyó que la fórmula adecuada era la (*b*), pero el

nitrógeno con cinco enlaces posee carácter amónico, y como este cuerpo no lo posee hubo de desecharse la idea.

Se admiten, pues, dos formas: los nitrilos propiamente dichos:

$$R—C{\equiv}N$$

y los isonitrilos o carbilaminas:

$$R—\overset{\curvearrowleft}{N}{=}C$$

cuyas diferencias se aprecian claramente en los procesos de hidrólisis.

Acido cianhídrico. Es el primer término de la serie de los nitrilos y se caracteriza fundamentalmente por su toxicidad.

Tiene un cierto carácter ácido, y como consecuencia origina sales denominadas cianuros al sustituir el hidrógeno por metales.

Los cianuros son muy utizados en la obtención de nitrilos por su reacción con los derivados halogenados:

$$2R—Cl + (CN)_2Ni \Longleftrightarrow 2R—CN + Cl_2Ni$$

También se emplean los cianuros en la purificación de metales nobles, en baños electrolíticos y en la preparación de complejos que, como el ferrocianuro potásico $[Fe(CN)_6]K_4$, tienen una gran diversidad de aplicaciones, principalmente en la Química analítica.

CAPITULO XXV

PRODUCTOS NATURALES

La mayor parte de las sustancias que integran los seres vivos pertenecen a uno de los tres siguientes grupos: glúcidos, lípidos y prótidos. Todos estos cuerpos constituyen los llamados productos naturales cuyo nombre reciben a causa de que su producción es consecuencia de la actividad biológica.

Hidratos de carbono o glúcidos.

Su nombre se debe al sabor dulce que presentan la inmensa mayoría de ellos, y que es característico de los cuerpos en cuya molécula existen varias funciones alcohol. Los hidratos de carbono tienen por fórmula general $C_x(H_2O)_y$. Sin embargo, algunos compuestos de igual fórmula empírica carecen de las propiedades típicas de los glúcidos, mientras que existen algunos de éstos cuya fórmula no es exactamente la indicada.

Los hidratos de carbono se clasifican en dos grupos: *osas,* cuya característica principal es la de que no sufren hidrólisis, y *ósidos* que se desdoblan por hidrólisis en otros productos distintos, principalmente *osas.*

Las osas, a su vez, se dividen en *aldosas* y *cetosas* según presenten en su molécula la función aldehído o cetona, además de una o varias funciones alcohol. Unas y otras se clasifican en biosas, triosas, tetrosas, etc.

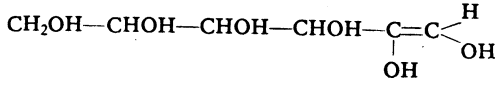
Los ósidos, por su parte, pueden ser *holósidos,* que se hidrolizan desdoblándose en moléculas de osas, y *heterósidos,* cuyos productos de hidrólisis pueden ser osas y otros compuestos distintos. Los ósidos pueden ser disacáridos, trisacáridos y en general polisacáridos, según el número de osas a que conduzcan su hidrólisis.

Glucosa. Como producto natural es el primero y origen de casi todos los demás. La glucosa tiene su fórmula $C_6H_{12}O_6$. Es una aldohexosa, cuyo nombre químico sería hexanopentol-al, y su fórmula semidesarrollada:

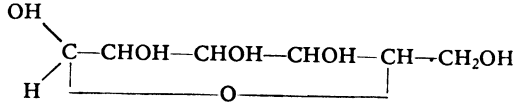
$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$$

Se encuentra en la savia elaborada y en los frutos, principalmente en la uva, razón por la cual es llamada "azúcar de uva". Los vegetales la producen en las reacciones fotosintéticas. Industrialmente se obtiene por hidrólisis del almidón y otros glúcidos.

Su fórmula es posible en virtud de la transformación enólica de los aldehídos:



y también se encuentra en equilibrio con la forma:



[1]

Posee isómeros ópticos de los cuales la D-glucosa es la más conocida.

Por su carácter aldehídico reduce al reactivo Fehling, que se utiliza para su análisis. Tiene sabor dulce, algo menor que el azúcar ordinario. Se usa mucho como edulcorante, jarabes y repostería. Es una de las pocas sustancias que se pueden inyectar directamente en el torrente circulatorio.

Fructosa. Es análoga a la glucosa, pero responde al tipo cetosa, concretamente, es una cetohexosa. Su nombre químico es hexanopentol-ona-2, y su fórmula:

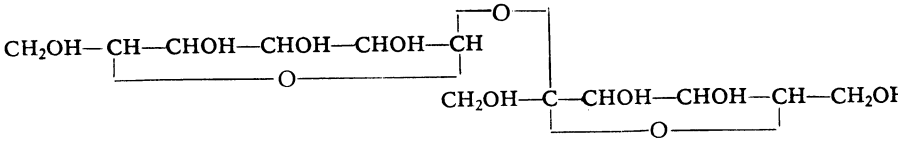
$$CH_2OH—CO—CHOH—CHOH—CHOH—CH_2OH$$

se encuentra también en equilibrio con la [1].

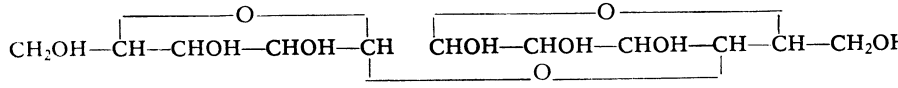
No es reductora por ser una cetona. Opticamente es levógira, por lo que a menudo es conocida con el nombre de *levulosa.*

Disacáridos. De la unión de una molécula de glucosa y otra de

fructosa con pérdida de una molécula de agua resulta la sacarosa, de fórmula empírica $C_{12}H_{22}O_{11}$ y fórmula semidesarrollada:



La maltosa se obtiene de igual forma, al unirse dos moléculas de glucosa con pérdida de agua. La maltosa posee igual forma empírica, siendo la fórmula desarrollada:



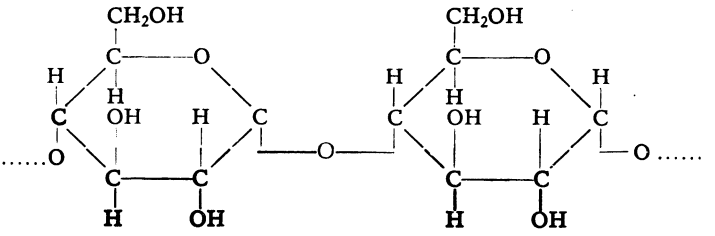
Análogamente se obtienen la lactosa, celobiosa y otras de menor importancia.

La sacarosa es el más utilizado y, por ello, el más importante de los disacáridos. Se le extrae de la caña de azúcar y de la remolacha azucarera. En el primer caso se tritura la caña entre rodillos y se extrae la sacarosa con agua caliente. En el segundo caso se corta la remolacha en pequeñas porciones ("coseta") y por difusión en agua caliente se obtiene un jugo azucarado que se trata con óxido cálcico para neutralizar los ácidos y los albuminoides. El exceso de cal se neutraliza con CO_2. Por filtración se separan las sales cálcicas y los albuminoides coagulados. El jugo azucarado concentrado, por evaporación a baja presión, para evitar la hidrólisis que tendría lugar, es finalmente centrifugado para que el azúcar cristalice. El residuo se concentra y purifica varias veces más con objeto de aprovechar al máximo el azúcar disuelto. Por último, el residuo no permite extraer más azúcar de calidad, pero es rico aún en sacarosa (se llama melaza) y se aprovecha para extraer glucosa o alcohol por fermentación.

Polisacáridos. Su fórmula es $(C_6H_{10}O_5)_n$. Son muy numerosos y de entre los más importantes destacan el almidón, la dextrina, el glucógeno y la celulosa.

El *almidón* se encuentra en las células vegetales y abunda en tubérculos y semillas como sustancia de reserva, particularmente para la germinación. Se presenta en forma de pequeños gránulos esferoi-

dales o elipsoidales, distintos de unas plantas a otras y característicos para cada una de ellas. Su fórmula desarrollada es:



Por hidrólisis, y a través de varios pasos intermedios, da como productos finales maltosa y glucosa.

Con agua caliente forma el "engrudo de almidón", que da una coloración característica con el yodo y constituye una reacción típica en el reconocimiento de ambas sustancias.

Las *dextrinas* tienen análoga fórmula, pero con un valor de *n* mucho menor que el almidón.

Son ópticamente activas y generalmente dextrógiras, a cuya propiedad alude su nombre.

Se obtienen en uno de los pasos intermedios de la hidrólisis del almidón.

El *glucógeno* o almidón animal es otro polisacárido que responde a la misma fórmula empírica. Constituye la reserva en glúcidos del organismo animal y abunda en el hígado.

Por hidrólisis da glucosa.

La *celulosa* es una sustancia típicamente vegetal. Su molécula presenta una enorme longitud, responde a la fórmula general de los polisacáridos, pero en ella *n* alcanza valores del orden de 3 000.

Su hidrólisis es difícil y en ella se obtienen, en principio, celobiosa y, por último, glucosa.

Esterificando alguno de sus grupos alcohólicos con ácido acético se obtiene la *acetocelulosa,* muy empleada en la fabricación de películas antiinflamables y de la seda artificial.

Si la esterificación se realiza por medio del ácido nítrico resultan las nitrocelulosas (mono, bi o trinitradas), base de la pólvora sin humo y del celuloide; compuesto, este último, que se obtiene a partir de la nitrocelulosa y del alcanfor.

Fotosíntesis.

Los organismos animales necesitan gran cantidad de glúcidos, que su organismo es incapaz de producir, por lo que han de tomarlos de los vegetales, únicos seres capaces de sintetizarlos a través de la función clorofílica que realizan las hojas.

La luz ultravioleta, absorbida por la clorofila que actúa de catalizador, es capaz de realizar esta síntesis a partir del CO_2 de la atmósfera y el H_2O que suministra la savia bruta.

Durante largo tiempo, los únicos productos reconocibles formados en la fotosíntesis eran fructosa, sacarosa y almidón.

El proceso fotosintético quedaba, pues, reducido a:

$$6CO_2+6H_2O \Longleftrightarrow C_6H_{12}O_6+6O_2$$

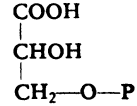
Sin embargo, aunque solamente pudieran ser localizados estos compuestos, era lógico pensar en la existencia de otros productos intermedios.

En el estudio completo de esta reacción se han combinado las técnicas biológicas y de isótopos radiactivos, obteniéndose de esta colaboración resultados muy notables.

Las investigaciones se han llevado a cabo utilizando algas, en las cuales se dan dos circunstancias favorables. En primer lugar, pueden ser cortados en trozos sin que en ellos se interrumpa el proceso biológico, ni siquiera se desorganice. En segundo lugar, en cada trozo cortado puede estabilizarse el proceso y estudiar así cada una de sus fases.

El desarrollo experimental se basa en alimentar el alga con CO_2 marcado isotópicamente con C^{14}. Comienza el proceso y, a lo largo de una serie de intervalos de tiempo, se realizan cortes en los que, por inmersión inmediata en alcohol caliente, se detiene la acción enzimática y se estudian las materias formadas hasta ese momento.

Para un tiempo de un minuto se reconocieron hasta doce compuestos distintos, marcados con el carbono radiactivo. Reduciendo este tiempo se advierte un creciente predominio de ácido fosfoglicérico:



Extrapolando en la gráfica, para $t=0$ resulta que el 100 por 100 del carbono radiactivo se encuentra en dicho ácido. Es, pues, evidente que el ácido fosfoglicérico es la base de partida para todos los demás compuestos.

El agua se disocia, en reacción catalizada por la luz, captada por el pigmento verde de las plantas, la *clorofila:*

$$H_2O \longrightarrow 2H+\tfrac{1}{2}O_2$$

El hidrógeno reduce al ácido fosfoglicérico a gliceraldehído, el cual, mediante condensaciones aldólicas origina las hexosas *.

Fermentación alcohólica.

En la uva existe glucosa en gran proporción y sometida a la acción de determinados microorganismos experimenta la siguiente reacción de fermentación:

$$C_6H_{12}O_6 \Longleftrightarrow 2CH_3—CH_2OH+2CO_2$$

El CO_2 se desprende, y el alcohol, mezclado con el resto del mosto, constituye el vino.

El vino debería ser la principal fuente de producción de alcohol. Sin embargo, por insuficiencia y, sobre todo, por coste, dado el enorme consumo industrial del alcohol, éste se produce hoy día por fermentación hidrolítica del almidón y melazas, que dan glucosa, la cual, por una nueva fermentación, produce alcohol.

El producto resultante es una mezcla de la que se extrae el alcohol por destilación en fracciones sucesivas desechando siempre las primeras partes destiladas (cabezas) y las últimas (colas), formadas principalmente por los alcoholes amílicos ($C_5H_{11}OH$), que son muy tóxicos.

La mezcla alcohol-agua se rectifica en una columna de platos (figura 25-1). En cada uno de los platos de la columna y merced a los distintos puntos de ebullición de las mezclas alcohol-agua se consiguen líquidos cada vez más ricos en alcohol. Sin embargo, al llegar

* Debe hacerse constar que este desarrollo de la fotosíntesis es extremadamente elemental, dado el alcance de esta obra, habiéndose omitido gran parte de los procesos intermedios. Sin embargo, creemos que el razonamiento expuesto es suficiente para dar al alumno una idea general de tan complejo proceso.

a un líquido que contenga aproximadamente 95,5 por 100 de alcohol, la mezcla destila (mezcla azeotrópica) y no se puede llegar a mayor riqueza en alcohol.

El alcohol absoluto, es decir, completamente desprovisto de agua,

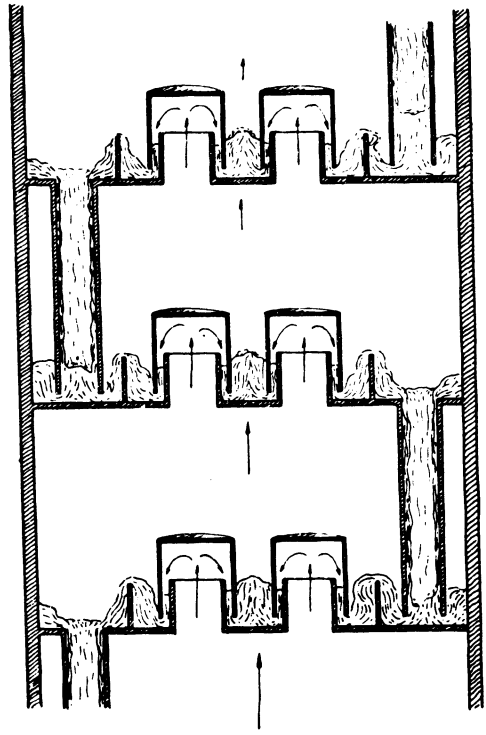


FIG. 25-1. Columna de platos.

se obtiene tratando el obtenido en las columnas con óxido cálcico que le priva del agua sin reaccionar con él.

Contracción muscular.

Un proceso enzimático de importancia lo constituye la *glicólisis*, o destrucción de glúcidos, que constituye una especie de combustión lenta que proporciona calor al organismo en forma gradual.

Así como la fotosíntesis es endotérmica, la glicólisis es exotérmica, tal como corresponde a un proceso inverso.

En la glicólisis se produce ácido láctico:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3—CHOH—COOH$$

y si la reacción se prolonga, este ácido láctico se acumula en los músculos y sus cristales producen un dolor conocido vulgarmente como "agujetas".

Si la sangre aporta, gradual, pero rápidamente, suficiente cantidad de O_2, el ácido se destruye dando CO_2 y H_2O, y regenerando en parte la glucosa. Este último proceso tiene lugar a través de una serie de reacciones intermedias, en las que juegan un importante papel ciertos ácidos orgánicos, como el cítrico *.

Lípidos.

Este importante grupo lo constituyen los ésteres formados por los ácidos grasos superiores, con diversos alcoholes.

El grupo particular y especialmente importante de las grasas se obtiene a partir de ácidos de 16-18 átomos de carbono con la glicerina o propanotriol. Son, pues, ésteres triglicéricos de los ácidos oleico, palmítico, esteárico y pelargónico, de entre los más importantes. En mucho menor cantidad se conocen grasas formadas por ácidos de cadena ramificada y aún cíclicos, predominando los de número par de átomos de carbono.

La fórmula general de una grasa puede representarse abreviadamente por:

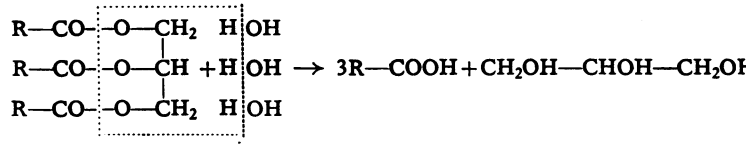
$$\begin{array}{l} R—CO—O—CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ R—CO—O—CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ R—CO—O—CH_2 \end{array}$$

Según su estado a temperatura ordinaria, las grasas se dividen en líquidas o aceites, semisólidas o mantecas, y sólidas o sebos.

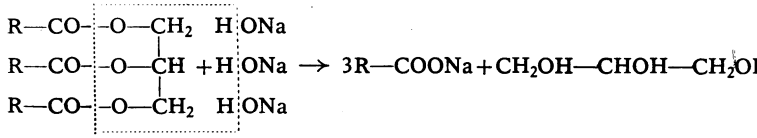
Son cuerpos no volátiles, untuosos, insolubles en agua, pero solubles en disolventes orgánicos, como alcohol, benceno y gasolina.

* Es un hecho conocido que la ingestión de jugo de limón elimina en parte la posibilidad de aparición de las «agujetas».

Químicamente se caracterizan por su hidrólisis en las que reaccionan con el agua para dar ácidos grasos y glicerina:



Con los hidróxidos alcalinos, igualmente por hidrólisis, se obtiene glicerina y la sal alcalina del ácido:



Las grasas cuyo resto ácido es de elevado número de carbonos, se presentan generalmente en estado sólido. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los tres restos ácidos que esterifican la glicerina no siempre son iguales, principalmente en las grasas naturales, como ocurre en el aceite de oliva (procedente del ácido oleico) y en el de linaza (del ácido linoleico).

Cuando la cadena grasa posee enlaces múltiples, éstos tienen la propiedad de saturarse en presencia del aire, pasando al estado sólido, propiedad que se utiliza en pinturas, pues si la base de éstas es un aceite como los descritos, puede ser aplicable en estado líquido y solidificar al aire. Por esta razón, estos aceites se denominan *secantes.*

Para caracterizar una grasa se utilizan tres índices:

a) *Indice de yodo.* Los dobles enlaces adicionan halógenos. Tratando una grasa con yodo, el número de dobles enlaces que posee queda determinado por la cantidad de yodo que absorbe.

b) *Indice de acidez.* Da la medida de la cantidad de grasa saponificada. La saponificación tiene lugar de un modo espontáneo, por ello, la cantidad de ácido hallado en una grasa indica el tiempo que ha estado expuesta a la humedad.

c) *Indice de saponificación.* Indica la magnitud de los radicales ácidos. Cada uno de éstos consume un mol de NaOH, por ello, para un mismo peso de diferentes grasas, la cantidad de NaOH consumida

en la saponificación es inversamente proporcional a la longitud de los radicales.

Las grasas son almacenadas en el organismo, principalmente por las células del tejido adiposo, y son una de las reservas de los alimentos *termógenos.* Al ser ingeridas, por la acción de las lipasas pancreática e intestinal, se desdoblan por hidrólisis, siendo absorbido el ácido y la glicerina por las células intestinales, que reconstruyen el éster graso, distribuido, finalmente, a todo el cuerpo por medio de la linfa.

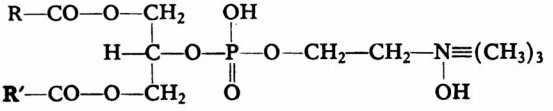
En la actividad muscular se consumen primeramente glúcidos y después grasas. Estas últimas son de mayor capacidad termógena y en su combustión se consumen mayor cantidad de calorías que en las de los glúcidos. En principio, glúcidos y lípidos son atacados por unos fermentos llamados *deshidrasas* que los convierten primeramente en ácidos y posteriormente estos ácidos pierden CO_2, que se elimina por la respiración.

Por metabolismo defectuoso de origen patógeno pueden aparecer en el organismo cetonas cuya presencia en la sangre es peligrosa.

El enranciamiento de las grasas es debido a una descomposición parcial de las moléculas, principalmente por fenómenos hidrolíticos de oxidación, que originan cetonas y ácidos-cetona de olor y sabor desagradables.

Otros lípidos se producen por esterificación de polialcoholes de moléculas mucho mayores que la de la glicerina.

Son de gran interés los *glicero-fosfo-lípidos,* como la *lecitina,* cuya estructura responde a la fórmula:



En la saponificación de la lecitina se obtienen dos moléculas de ácidos grasos superiores, una de ácido fosfórico y otra de una base nitrogenada denominada *colina.*

La molécula de lecitina tiene forma de tenedor, con la circunstancia de que el mango es *hidrófilo* y los dientes *lipófilos,* por lo que es una molécula intermedia entre los lípidos típicos y las sustancias solubles en agua, propiedad de enorme importancia en el mecanismo celular.

Jabones.

Son sales de los ácidos grasos superiores. Los más usuales son el jabón sódico o duro y el jabón potásico o blando. Los cálcicos y magnésicos son insolubles, se forman por la acción de las aguas duras sobre los jabones normales y dan origen a gránulos blancos que aparecen sobre el agua sin formar espuma.

Los jabones de uso corriente llevan algo de carbonato sódico y otras sales alcalinas, que aumentan su poder detergente y su capacidad para combatir la dureza del agua.

El jabón sódico se obtiene con restos grasos, animales o vegetales, y sosa cáustica. El jabón obtenido es soluble y se separa de la glicerina mediante la adición a la mezcla de cloruro sódico que provoca la precipitación del jabón. El jabón potásico no puede ser separado de la glicerina por el mismo método, por lo que ésta acompaña al jabón y le comunica blandura.

Detergentes. La tensión superficial del agua disminuye considerablemente al disolver en ella determinadas sustancias. De entre estas sustancias el jabón es una de las que más relajan dicha tensión, permitiendo una más fácil penetración del líquido en tejidos y oquedades.

Se ha demostrado que las moléculas de jabón y algunas otras sustancias se orientan de una manera peculiar al disolverse: los grupos —COO— se orientan hacia el interior del líquido (grupos hidrófilos) y el resto de la molécula se orienta hacia el exterior (grupos hidrófobos). Sobre esta base experimental se han buscado otras sustancias con porciones hidrófilas e hidrófobas, que produzcan igual efecto sobre la tensión superficial. Se han encontrado estas propiedades en gran cantidad de compuestos, por ejemplo, en los derivados sulfonados de hidrocarburos de cadenas largas. En estos compuestos la cadena carbonada se comporta como hidrófoba y el resto como hidrófila. Un ejemplo característico es el $C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_3Na$, derivado sulfonado del dodecil-benceno, que es un magnífico detergente.

Actualmente el número de detergentes es muy grande y presentan la ventaja, con respecto al jabón, de no verse perjudicados por la dureza del agua.

Prótidos.

Entre los productos naturales figura el importante grupo de los prótidos, en cuyas moléculas figuran, además de carbono, hidrógeno y oxígeno, como en los grupos anteriores, el nitrógeno, y en muchas ocasions, fósforo, azufre y otros elementos.

Su estudio requiere un previo conocimiento elemental de los aminoácidos.

Los aminoácidos, como su nombre indica, son sustancias en cuyas moléculas se encuentran las funciones amina y ácido. Ejemplos característicos son la glicocola (CH_2NH_2—COOH) y la alanina (CH_3—$CHNH_2$—COOH).

Tienen una gran capacidad de reacción debido a presentar en su molécula grupos funcionales de carácter antagónico, —NH_2 básico y —COOH ácido.

Las moléculas de aminoácidos se unen entre sí:

$$2CH_2NH_2\text{—}COOH \Longleftrightarrow \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO\text{—}CH_2NH_2 \end{array} + H_2O + CO_2$$

en moléculas que a su vez son capaces de seguir uniéndose de forma indefinida. El puente de unión lo constituye el grupo $\begin{array}{l} \quad\;\; \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} \\ \text{—}C \\ \quad\;\; | \\ \text{—}N\text{-}H \end{array}$ que se denominan *unión peptídica.*

En la Naturaleza estas reacciones se efectúan de una manera ordenada dando lugar a distintos grupos de aminoácidos, siempre dentro de unas normas muy estrictas.

De esta forma se producen los cuerpos que se conocen con el nombre de proteínas, constituyentes esenciales de las células animales.

Por hidrólisis de las proteínas se obtienen aminoácidos, proceso que se verifica en la digestión de las proteínas merced a las *proteinasas,* como la pepsina del jugo gástrico, la tripsina pancreática o la erepsina intestinal. Una vez asimilados estos aminoácidos se polimerizan en el organismo y originan los prótidos de las células vivas.

Las proteínas naturales se disuelven en agua, dando disoluciones coloidales debido al gran tamaño de las moléculas. Su peso molecular

es elevado (en la albúmina del orden de 40 000). Verifican la reacción del biuret. En su combustión se produce olor desagradable.

Por su constitución las proteínas pueden ser sencillas, en cuya hidrólisis se produce únicamente aminoácidos y *proteidos* o proteínas complejas que se desdoblan por hidrólisis en aminoácidos y otros compuestos distintos. Los grupos no aminoácidos de los proteidos reciben el nombre de *grupos prostéticos.*

Entre las principales proteínas sencillas figuran las *albúminas, protaminas, histonas* y *escleroproteínas.*

Los principales grupos de proteidos son:

a) *Fosfoproteidos,* cuyo grupo prostético es el ácido fosfórico. Destaca entre ellos la caseína de la leche.

b) *Nucleoproteidos* que originan en su hidrólisis ácidos nucleicos o nucleínicos, como sucede con las nucleínas de los cromosomas.

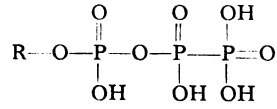
c) *Glucoproteidos.* Su grupo prostético es un hidrato de carbono. Como ejemplo, la mucina.

d) *Cromoproteidos.* Su grupo prostético es una sustancia colorante que, generalmente, contiene algún metal.

Los nucleoproteidos tienen un gran interés por su especial intervención en la transmisión de caracteres hereditarios.

Tienen también intervención en la producción de otras proteínas por los seres vivos, con lo que regulan la bioquímica del organismo.

De su parte no proteica, en los ácidos nucleicos, destaca por su enorme interés el ácido Adenosín Trifosfórico (A. T. P.), que es una co-enzima:



al reaccionar con el agua pierde PO_4H_3 y se convierte en adenosín difosfórico (A. D. P.), en reacción muy exotérmica, lo que le hace ser una importante fuente de energía, además de intervenir en numerosos procesos de fosforilación.

CAPITULO XXVI

COMPUESTOS MACROMOLECULARES

A través de la Química orgánica se han encontrado una serie de reacciones en las que, a partir de compuestos sencillos, de pequeño número de átomos de carbono, se producen otros similares de mucho mayor contenido de carbono en la molécula. Resulta hoy relativamente fácil fabricar macromoléculas, moléculas orgánicas de elevadísimo número de carbonos. El interés de estos cuerpos aumenta de día en día debido al gran número de aplicaciones a que se los destina.

Polímeros.

Cuando un determinado número de moléculas de un cuerpo se unen sin perder ninguno de sus elementos constitutivos, resulta un *polímero,* que viene a ser un múltiplo de la sustancia inicial. Estos cuerpos se llaman dímeros, trímeros y, en general, polímeros del cuerpo inicial, que es el monómero. Los pesos moleculares son, efectivamente, múltiplos, puesto que en la unión intermolecular no se ha perdido ningún elemento.

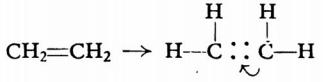
Cuando la unión no se realiza entre moléculas del mismo cuerpo, sino entre las de dos o más, se produce un fenómeno análogo que recibe el nombre de *copolimerización.*

En ocasiones, para que la unión se realice, es preciso que las moléculas sufran la pérdida de alguno de sus elementos, desprendiendo moléculas sencillas además del compuesto principal. Este fenómeno recibe el nombre particular de *condensación,* y es también un importante procedimiento en la obtención de macromoléculas.

La polimerización y copolimerización se verifican entre cuerpos que poseen dobles enlaces, bien entre carbonos, bien entre el carbono y otro elemento, como el oxígeno o el nitrógeno. Este último caso

es el que ocurre en los aldehídos, puesto que de no existir el doble enlace C=O no podría realizarse la unión entre los sucesivos monómeros.

Cuando la sustancia posee enlaces múltiples, los catalizadores determinan la activación de éstos, quedando las moléculas en un estado tal que se comportan como si el enlace múltiple estuviera abierto y el cuerpo fuera un radical. En el caso del eteno o etileno la activación se produce de la siguiente forma:



es decir, funciona como $CH_3—CH—$. La presencia de iones H^+ facilita enormemente la polimerización:

$$2CH_2=CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2—CH=CH_2$$

Si el doble enlace restante vuelve a activarse pueden unirse dos de estas moléculas, resultando un tetrámero. Así sucesivamente se llega a los altos polímeros del etileno, que se conocen con el nombre de polietileno.

Plásticos.

Son sustancias macromoleculares formadas por cadenas de gran longitud obtenidas por polimerización o copolimerización.

Los plásticos pueden ser *termolábiles,* conjuntos de macromoléculas que se reblandecen al ser calentados, pudiendo entonces ser moldeados en la forma conveniente. Otros plásticos son los llamados *termoestables,* que una vez calentados y moldeados adquieren la forma de macromoléculas tridimensionales, estables bajo la acción del calor, que ya no pueden volver a ser moldeados. Esta propiedad de los plásticos termoestables se debe a la existencia en sus moléculas de ciertos grupos denominados *grupos activos.*

Es incalculable el número de plásticos que se pueden obtener a partir de sustancias con grupos activos, por sucesivas polimerizaciones, copolimerizaciones o condensaciones macromoleculares.

El butadieno 1,3 se polimeriza en presencia de sodio para dar caucho artificial denominado *BuNa*:

$$2CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Teniendo en cuenta que el butadieno puede obtenerse del butano procedente del petróleo por deshidrogenación, en presencia de determinados catalizadores:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \Longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

y también a partir del acetileno:

$$CH{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \Longleftrightarrow CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + H_2 \Longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

se aprecia la gran extensión que ha adquirido la industria de los cauchos artificiales.

Los cauchos BuNa se pueden obtener, con una notable mejora en su calidad, por copolimerización del butadieno con el estireno ($C_6H_5{-}CH{=}CH_2$) y el nitrilo acrílico, obteniéndose respectivamente los cauchos denominados Buna S y Buna N.

Si el $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ adiciona ClH en lugar de hidrógeno se obtiene el cloropreno:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + ClH \Longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

cuya polimerización origina otro tipo de caucho llamado neopreno, cuya análisis por rayos X demuestra que es prácticamente igual al caucho natural.

El ácido acrílico ($CH_2{=}CH{-}COOH$) esterificado por alcohol metílico:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + CH_3OH \Longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}C(=O){-}O{-}CH_3 + H_2$$

da el acrilato de metilo, que, metilado en el carbono 2, da:

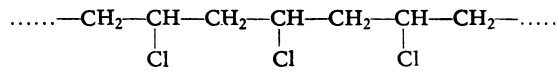
$$CH_2{=}C(CH_3){-}C(=O){-}O{-}CH_3$$

que se polimeriza produciendo plexiglás, plástico perteneciente al grupo de los termolábiles.

El cloruro de vinilo (CH_2=CHCl) es un cuerpo cuya fórmula se encuentra en equilibrio entre las dos formas siguientes:

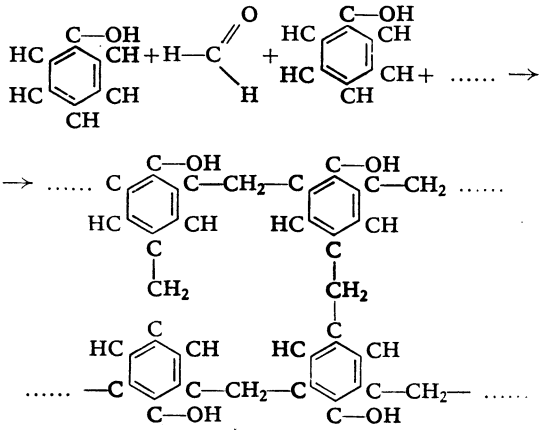
$$CH_2{=}CHCl \leftrightarrow \overset{-}{C}H_2{-}CH{=}\overset{+}{C}l$$

que se polimeriza dando policloruros de polivinilo:

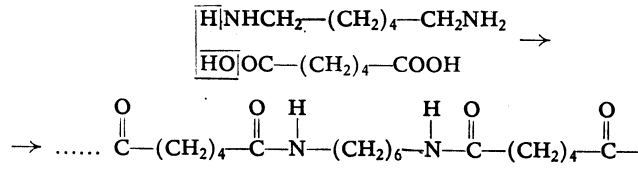


muy utilizado hoy día en la fabricación de discos microsurco.

Entre las condensaciones más notables figura la obtención de baquelita a partir de metanal y fenol:



El nilón, sustancia que se presenta en gran diversidad de formas, se obtiene por condensación del ácido adípico (hexanodioico) y el diaminohexano:



La gran diversidad de sustancias tipo nilón se debe a que su obtención es posible a partir de ácidos bibásicos y diaminas de cadenas relativamente largas.

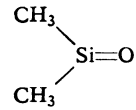
Cuando está recién hilada una fibra de nilón, las macromoléculas están distribuidas aún de una forma irregular. Sin embargo, al estirar la fibra las moléculas se orientan hacia posiciones prácticamente paralelas hasta alcanzar una longitud múltiplo de la original. El nilón presenta gran resistencia a la tracción y gran elasticidad.

Siliconas.

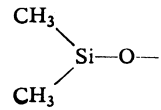
Por reacción entre el tetracloruro de silicio y derivados magnesianos (sustancias cuya fórmula responde al tipo $CH_3—Mg—Cl$):

$$Cl_4Si + CH_3—Mg—Cl \rightarrow Cl_3—Si—CH_3 + Cl_2Mg$$

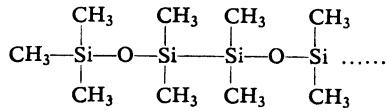
se obtiene un compuesto que por sucesivas reacciones puede llegar al tetrametilsilicio. La hidrólisis de este último compuesto no produce, como podría suponerse, $CH_3—SiOOH$, sino:



sustancia cuyo doble enlace es activo y se rompe, dando:



que se polimeriza con gran facilidad:



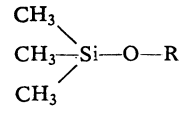
cuya fórmula general puede representarse por:

$$R_3Si—O—(SiR_2—O—)_n—SiR_3$$

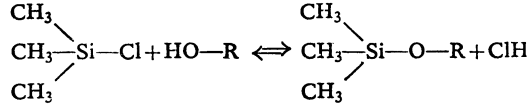
Estos polímeros, llamados siliconas, son cuerpos resistentes al agua y al calor, poseen bajo coeficiente de viscosidad y gran inactividad química frente a los metales y, en general, frente a la mayoría de los productos químicos, lo que da una idea de su enorme utilidad e importancia.

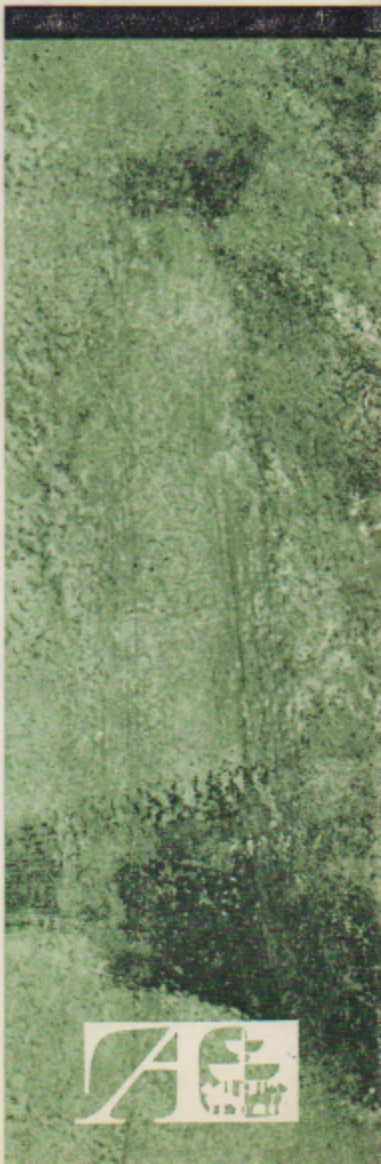
Del dimetil-cloro-silano resultan polímeros transparentes e impermeables, con los cuales se recubren ciertos tejidos y los parabrisas de los automóviles.

Si se hace llegar a un tejido vapor de trimetilclorosilano resulta una sustancia del tipo:



en las que R es el resultado de la reacción entre el trimetilclorosilano con los OH de la celulosa. El cloro se une al H del grupo alcohólico:



Los grupos CH_3 son impermeables al agua, de una manera análoga a lo que ocurre con los aceites minerales, que impermeabilizan el papel o el tejido impregnado en ellos. La silicona produce la impermeabilidad de la capa superficial del cuerpo impidiendo la penetración y permanencia de las gotas del agua.

Por otra parte, las siliconas han sido utilizadas con éxito como anticongelantes, llegando en ocasiones a rebajar el punto de congelación del agua hasta los cuarenta grados bajo cero.